

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-326845
(P2003-326845A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

識別記号

1 0 1

F I

B 4 1 M 5/00

テームト (参考)

1 0 1 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-138425(P2002-138425)

(22) 出願日 平成14年5月14日 (2002. 5. 14)

(71) 出願人 000162917

興亜硝子株式会社

東京都江戸川区平井1丁目25番27号

(71) 出願人 392008024

十条ケミカル株式会社

東京都北区赤羽西6丁目10番22号

(71) 出願人 501163657

森 泰浩

東京都江東区木場2-1-3-1414

(74) 代理人 100106404

弁理士 江森 健二 (外1名)

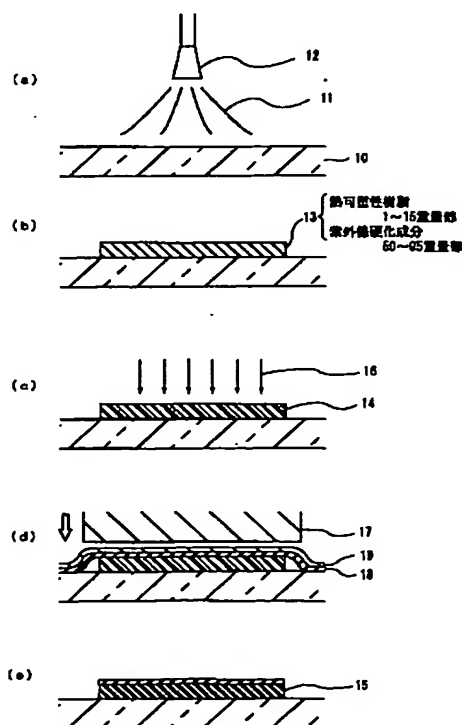
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型接着剤を用いたホットスタンプ方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線硬化型接着剤に含まれる熱軟化性樹脂成分の多少にかかわらず、ガラス容器と、金属箔の間で、優れた密着力を発揮することができるホットスタンプ方法を提供する。

【解決手段】 ガラス容器に対するホットスタンプ方法であって、ガラス容器の表面に対して、沸点が10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化処理工程と、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂を1～15重量部未満、エポキシアクリレート化合物を主成分とした紫外線硬化成分を50～95重量部、および光開始剤を0.1～1.0重量部の範囲で含む紫外線硬化型接着剤を積層する工程と、当該紫外線硬化型接着剤を紫外線の照射により硬化させる工程と、当該硬化した紫外線硬化型接着剤を熱活性化させることにより、金属箔をホットスタンプする工程と、を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス容器の表面に対して、沸点が 10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化炎処理工程と、

アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂と、エポキシアクリレート化合物を主成分とした紫外線硬化成分と、光開始剤とを含む紫外線硬化型接着剤を積層する工程と、

当該紫外線硬化型接着剤を紫外線の照射により硬化させる工程と、

当該硬化した紫外線硬化型接着剤を熱活性化させることにより、金属箔をホットスタンプする工程と、
を順次に含むことを特徴とするホットスタンプ方法。

【請求項 2】 前記金属箔をホットスタンプする工程の前に、第 2 のケイ酸化炎処理工程を設けて、沸点が 10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けることを特徴とする請求項 1 に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 3】 ガラス容器の表面に対して、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂と、エポキシアクリレート化合物を主成分とした紫外線硬化成分と、光開始剤とを含む紫外線硬化型接着剤を積層する工程と、
当該紫外線硬化型接着剤を紫外線の照射により硬化させる工程と、

当該硬化した紫外線硬化型接着剤に対して、沸点が 10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化炎処理工程と、

当該ケイ酸化炎処理された紫外線硬化型接着剤を熱活性化させることにより、金属箔をホットスタンプする工程と、
を順次に含むことを特徴とするホットスタンプ方法。

【請求項 4】 前記シラン化合物に、沸点が 100℃以上のアルキルシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アルキルチタン化合物、アルコキシチタン化合物、アルキルアルミニウム化合物、およびアルコキシアルミニウム化合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を添加することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 5】 前記燃料ガスとして、前記シラン化合物と空気との混合ガスを使用することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 6】 前記紫外線硬化型接着剤が、前記熱可塑性樹脂を 1～15 重量部未満、前記紫外線硬化成分を 50～95 重量部、および光開始剤を 0.1～10 重量部の範囲で含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 7】 前記紫外線硬化成分が、エポキシアクリレート化合物からなるオリゴマーと、それ以外の紫外線

硬化モノマーとの混合物であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 8】 前記紫外線硬化型接着剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、あるいはアルミニウムカップリング剤のいずれか一つのカップリング剤を含むことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【請求項 9】 前記紫外線照射によって、前記紫外線硬化成分を硬化させた後に後処理工程を設けて、当該紫外線硬化成分をさらに紫外線処理または熱処理することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載のホットスタンプ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化型接着剤を用いたホットスタンプ方法に関し、特に、特定の表面処理を施した後に、特定の紫外線硬化型接着剤を積層することにより、金属箔からなるホットスタンプ印刷が、ガラス容器に対して優れた密着力を示すことができるホットスタンプ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ガラス容器等を加飾するに際して、金属箔を用いたホットスタンプ方法が多用されている。かかるホットスタンプ方法は、ガラス容器の表面に熱硬化型接着剤を積層した後、当該熱硬化型接着剤を部分硬化させ、さらに、その上から金属箔を押し付けた状態で加熱および加圧することにより、ガラス容器の表面に金属箔を転写させる一種の印刷技術である。このような熱硬化型接着剤を使用したホットスタンプ方法は、特開昭 53-33723 号公報、特開平 4-142517 号公報、特公平 6-88449 号公報、特公平 7-67796 号公報等に開示されている。ここで、従来の熱硬化型接着剤は、スクリーン印刷等の必要性から多量の有機溶剤を含んでおり、部分硬化させる際に有機溶剤が飛散するという環境問題が見られた。また、部分硬化させる際に、一例として 180℃、20 分程度の硬化時間を要しており、製造時間が長くなり、しかも大規模な加熱炉等の製造設備が必要であるという製造上の問題が見られた。さらに、熱硬化型接着剤を部分硬化させる際に、硬化の程度がばらつき、金属箔の密着力が大きくばらつくという特性上の問題も見られた。

【0003】そこで、特開昭 60-187583 号公報には、ホットスタンプ方法を実施するにあたり、ホットスタンプ用紫外線硬化型接着剤を用いることが開示されている。しかしながら、かかるホットスタンプ用紫外線硬化型接着剤は、基材としての PET フィルム上に凹凸を設けることを意図して使用されており、紫外線硬化型接着剤自体が熱活性化を有しておらず、ホットスタンプの際の接着剤としては、利用できるものではなかった。また、同様に、特開平 7-205536 号公報には、紫

外線硬化型インキを用いた金属容器に対するホットスタンプ法が開示されている。しかしながら、かかる外線硬化型インキも、基材としての金属容器上に凹凸を設けることを意図して用いられており、外線硬化型接着剤を熱活性化して利用するものではなかった。また、開示された外線硬化型インキによれば、金属容器と金属箔との間の密着力に乏しく、ホットスタンプした金属箔が容易に剥がれてしまうため、トップコート層を設けることが構成要件とされていた。また、特開平 5-320582 号公報（特許第 2693686 号公報）には、図 17 に示すように、60～200℃の軟化点を有する熱軟化性樹脂成分 15～70 重量部と、少なくとも一つのビニル基等を有する重合性モノマー成分 30～80 重量部と、からなる感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤 123 が開示されている。また、同公報には、当該感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤 123 を用い、活性エネルギー線 126 を照射することによって、基材の表面に硬化被膜 124 を形成した後、箔 129 を熱転写させる箔転写方法が開示されている。そして、同公報によると、熱軟化性樹脂成分の添加量が 15 重量部以上でなければ、感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤における熱活性化が不十分であって、箔を容易に熱転写できないとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 5-320582 号公報（特許第 2693686 号公報）に開示された感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤は、熱軟化性樹脂成分の添加量が多すぎるために、相対的に重合性モノマー成分の添加量を少なくしなければならないという問題が見られた。したがって、かかる感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤をガラス容器の表面に用いた場合、金属箔が容易に剥離してしまい、実用性に欠けるという問題が見られた。また、開示された感熱箔転写用活性エネルギー線硬化型接着剤は、熱軟化性樹脂成分の添加量が多いために、重合性モノマー成分間の相溶性が不十分であって、環境温度が低い場所では、スクリーン印刷特性が著しく低下したりするなどの問題も見られた。そこで、本発明の発明者らは、鋭意努力した結果、特定の表面処理を施した後に、外線硬化型接着剤を積層することによって、熱軟化性樹脂成分の添加量にかかわらず、優れた密着力を有する金属箔からなるホットスタンプ印刷が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、外線硬化型接着剤に含まれる熱軟化性樹脂成分の多少にかかわらず、ガラス容器の表面と、金属箔との間で、優れた密着力が得られるホットスタンプ方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ガラス容器の表面に対して、沸点が 10～100℃であるシラ

ン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化炎処理工程と、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂と、エポキシアクリレート化合物を主成分とした外線硬化成分と、光開始剤とを含む外線硬化型接着剤を積層する工程と、当該外線硬化型接着剤を外線の照射により硬化させる工程と、当該硬化した外線硬化型接着剤を熱活性化させることにより、金属箔をホットスタンプする工程と、を含むことを特徴とするホットスタンプ方法が提供され、上述した問題を解決することができる。すなわち、特定の表面処理を施した後に、外線硬化型接着剤を積層するため、外線硬化型接着剤に含まれる熱軟化性樹脂成分の多少にかかわらず、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0006】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、金属箔をホットスタンプする工程の前に、第 2 のケイ酸化炎処理工程を設けて、沸点が 10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けることが好ましい。すなわち、外線硬化型接着剤を積層する前のみならず、外線硬化型接着剤を外線硬化した後においても特定の表面処理を実施するため、外線硬化型接着剤に含まれる熱軟化性樹脂成分の多少にかかわらず、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0007】また、本発明の別の態様によれば、ガラス容器の表面に対して、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂と、エポキシアクリレート化合物を主成分とした外線硬化成分と、光開始剤とを含む外線硬化型接着剤を積層する工程と、当該外線硬化型接着剤を外線の照射により硬化させる工程と、当該硬化した外線硬化型接着剤に対して、沸点が 10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化炎処理工程と、当該ケイ酸化炎処理された外線硬化型接着剤を熱活性化させることにより、金属箔をホットスタンプする工程と、を順次を含むことを特徴とするホットスタンプ方法が提供され、上述した問題を解決することができる。すなわち、外線硬化型接着剤を外線硬化した後において特定の表面処理を実施するため、外線硬化型接着剤に含まれる熱軟化性樹脂成分の多少にかかわらず、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0008】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、シラン化合物に、沸点が 100℃以上のアルキルシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アルキルチタン化合物、アルコキシチタン化合物、アルキルアルミニウム化合物、およびアルコキシアルミニウム化合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を添加することが好ましい。このように若干沸点が高い

化合物であっても、シラン化合物に対して相溶性に優れた化合物を添加することにより、シラン化合物の沸点が低いことによる取り扱いの悪さを改良することができるとともに、ガラス容器に対する表面改質効果をさらに高めることができる。

【0009】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、燃料ガスとして、シラン化合物と空気との混合ガスを使用することが好ましい。このように実施することにより、シラン化合物を比較的多量に使用した場合であっても、安価な空気流と均一に混合した上で燃焼しやすくして、ガラス容器に対する表面改質効果をさらに高めることができる。

【0010】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、紫外線硬化型接着剤が、熱可塑性樹脂を1～15重量部未満、紫外線硬化成分を50～95重量部、および光開始剤を0.1～10重量部の範囲で含むことが好ましい。このように実施することにより、ホットスタンプにおいて、紫外線硬化型接着剤が適度な熱活性を示すことができ、その結果、ホットスタンプ時の温度制御をさらに容易に実施することができる。

【0011】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、紫外線硬化成分が、エポキシアクリレート化合物からなるオリゴマーと、それ以外の紫外線硬化モノマーとの混合物であることが好ましい。このように実施することにより、紫外線硬化型接着剤における各成分の相溶性を向上させることができる一方、紫外線硬化速度の調整を容易に実施することができる。

【0012】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、紫外線硬化型接着剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、あるいはアルミニウムカップリング剤のいずれか一つのカップリング剤を含むことが好ましい。このように実施することにより、カップリング剤効果が発現し、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0013】また、本発明のホットスタンプ方法を実施するにあたり、紫外線照射によって、紫外線硬化成分を硬化させた後に後処理工程を設けて、当該紫外線硬化成分をさらに紫外線処理または熱処理することが好ましい。このように実施することにより、紫外線硬化成分を後処理工程において、紫外線硬化または熱硬化によって、十分に硬化することができる。したがって、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、さらに強固な密着力を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明のホットスタンプ方法に関する実施の形態について具体的に説明する。

【0015】[第1の実施形態]第1の実施形態は、以下に示す(1)～(4)の工程を含むことを特徴とするホ

ットスタンプ方法であって、典型的には、図1に示すようなホットスタンプ方法である。

(1) 図1(a)に示すように、ガラス容器10の表面に対して、沸点が10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎11を、全面的または部分的に吹き付ける、ケイ酸化するための火炎処理工程（以下、ケイ酸化炎処理工程と称する場合がある。）

(2) 図1(b)に示すように、ガラス容器10の表面に対して、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂を1～15重量部未満、エポキシアクリレート化合物を主成分とした紫外線硬化成分を50～95重量部、および光開始剤を0.1～10重量部の範囲で含む紫外線硬化型接着剤13を積層する工程（以下、積層工程と称する場合がある。）

(3) 図1(c)に示すように、紫外線硬化型接着剤13を紫外線16の照射により硬化させる工程（以下、紫外線硬化工程と称する場合がある。）(4) 図1(d)に示すように、硬化した紫外線硬化型接着剤14を熱活性化させることにより、金属箔18をホットスタンプする工程（以下、ホットスタンプ工程と称する場合がある。）

【0016】1. ケイ酸化炎処理工程

(1) 燃料ガス

①シラン化合物

シラン化合物の沸点（大気圧下）を10～100℃の範囲内の値とすることを特徴とする。この理由は、かかるシラン化合物の沸点が10℃未満の値であっては、揮発性が激しくて、取り扱いが困難となる場合があるためである。一方、かかるシラン化合物の沸点が100℃を超えると、空気等の引火性ガスや助燃剤との混合性が著しく低下し、シラン化合物が不完全燃焼しやすくなって、固体物質の表面改質が不均一になったり、長時間にわたって、改質効果を持続させることが困難になったりする場合があるためである。したがって、かかるシラン化合物の沸点を15～80℃の範囲内の値とすることがより好ましく、20～60℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、かかるシラン化合物の沸点は、シラン化合物自体の構造を制限することによっても調整することができるが、その他、比較的沸点が低いアルキルシラン化合物等と、比較的沸点が高いアルコキシシラン化合物等とを適宜混合使用することによっても調整することができる。

【0017】また、シラン化合物の種類についても特に制限されるものではないが、例えば、アルキルシラン化合物やアルコキシシラン化合物等が挙げられる。このようなアルキルシラン化合物等の好適例としては、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、1, 2-ジクロロテトラメチルシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルシラン、1, 2-ジクロロテトラエチルシラン、1, 2-ジフェニルテトラエチルシラン、1, 2, 3-トリク

ロロテトラメチルシラン、1, 2, 3-トリフェニルテトラメチルシラン、ジメチルジエチルテトラシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0018】また、シラン化合物の平均分子量を、マスペクトル測定において、50～1,000の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるシラン化合物の平均分子量が50未満となると、揮発性が高く、取り扱いが困難となる場合があるためである。一方、かかるシラン化合物の平均分子量が1,000を超えると、加熱により気化して、空気等と容易に混合することが困難となる場合があるためである。したがって、シラン化合物の平均分子量を、マスペクトル測定において、60～500の範囲内の値とすることがより好ましく、70～200の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0019】また、シラン化合物の液体状態での密度を、0.3～0.9 g/cm³の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるシラン化合物の密度が0.3 g/cm³未満となると、取り扱いが困難となり、エアゾール缶に収容したりすることが困難となる場合があるためである。一方、かかるシラン化合物の密度が0.9 g/cm³を超えると、気化しづらくなるとともに、エアゾール缶に収容した場合に、空気等と完全に分離した状態となる場合があるためである。したがって、シラン化合物の密度を0.4～0.8 g/cm³の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～0.7 g/cm³の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0020】また、シラン化合物の添加量を、燃焼ガスの全体量を100モル%としたときに、 1×10^{-10} ～10モル%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるシラン化合物の添加量が 1×10^{-10} モル%未満の値になると、ケイ酸化炎処理効果が発現しない場合があるためである。一方、かかるシラン化合物の添加量が10モル%を超えると、シラン化合物と空気等との混合性が低下し、それにつれてシラン化合物が不完全燃焼する場合があるためである。したがって、シラン化合物の添加量を、燃焼ガスの全体量を100モル%としたときに、 1×10^{-9} ～5モル%の範囲内の値とすることがより好ましく、 1×10^{-8} ～1モル%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0021】②引火性ガス

また、火炎温度の制御が容易にできることから、燃焼ガス中に、通常、引火性ガスを添加することが好ましい。このような引火性ガスとして、プロパンガスや天然ガス等の炭化水素ガス、あるいは、水素、酸素、空気等の引火性ガスが挙げられる。なお、燃焼ガスをエアゾール缶に入れて使用する場合には、このような引火性ガスとして、プロパンガスおよび圧縮空気等を使用することが好ましい。また、このような引火性ガスの含有量を、燃焼ガスの全体量を100モル%としたときに、80～9

9.9モル%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる引火性ガスの含有量が80モル%未満の値になると、シラン化合物と空気等との混合性が低下し、それにつれてシラン化合物が不完全燃焼する場合があるためである。一方、かかるシラン化合物の添加量が99.9モル%を超えると、固体物質に対する改質効果が発現しない場合があるためである。したがって、シラン化合物の添加量を、燃焼ガスの全体量を100モル%としたときに、85～99モル%の範囲内の値とすることがより好ましく、90～99モル%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0022】③キャリアガス

また、燃焼ガス中に、シラン化合物を均一に混合するために、キャリアガスを添加することも好ましい。すなわち、シラン化合物と、キャリアガスとを予め混合し、次いで、空気流等の引火性ガスに混合することが好ましい。この理由は、かかるキャリアガスを添加することにより、比較的分子量が大きく、移動しづらいシラン化合物を用いた場合であっても、空気流と均一に混合することができるためである。すなわち、キャリアガスを添加することにより、シラン化合物を燃焼しやすくして、ケイ酸化炎処理を均一かつ十分に実施することができるためである。なお、このような好ましいキャリアガスとして、引火性ガスと同種のガスを使用することが好ましく、例えば、空気や酸素、あるいはプロパンガスや天然ガス等の炭化水素を挙げることができる。

【0023】④添加物

また、燃焼ガス中に、沸点が100℃以上のアルキルシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アルキルチタン化合物、アルコキシチタン化合物、アルキルアルミニウム化合物、およびアルコキシアルミニウム化合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を、改質補助剤として添加することが好ましい。この理由は、このように若干沸点が高い化合物であっても、アルキルシラン化合物等のシラン化合物と極めて相溶性に優れた改質補助剤を添加することにより、シラン化合物の沸点が低いことによる燃料ガスの取り扱いの悪さを改良することができるとともに、ケイ酸化炎処理効果をさらに高めることができるためである。

【0024】また、シラン化合物の全体量を100モル%としたときに、改質補助剤の添加量を0.01～50モル%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる改質補助剤の添加量が0.01モル%未満の値になると、改質補助剤の添加効果が発現しない場合があるためである。一方、かかる改質補助剤の添加量が50モル%を超えると、燃焼ガスの不完全燃焼が生じる場合があるためである。したがって、シラン化合物の全体量を100モル%としたときに、改質補助剤の添加量を0.1～30モル%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～20モル%の範囲内の値とすることがさ

らに好ましい。

【0025】(2) 火炎

① 温度

また、火炎の温度を500～1、500℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる火炎の温度が500℃未満の値になると、シラン化合物の不完全燃焼を有効に防止することが困難になる場合があるためである。一方、かかる火炎の温度が1、500℃を超えると、表面改質する対象の固体物質が、熱変形したり、熱劣化したりする場合があります、使用可能な固体物質の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、火炎の温度を550～1、200℃の範囲内の値とすることが好ましく、600～900℃未満の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、かかる火炎の温度は、使用する燃焼ガスの種類や、燃焼ガスの流量、あるいは、燃焼ガスに添加するシラン化合物の種類や量によって、適宜調節することができる。

【0026】② 処理時間

また、火炎の処理時間（噴射時間）を0.1秒～100秒の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる火炎の処理時間が0.1秒未満の値になると、シラン化合物による改質効果が均一に発現しない場合があるためである。一方、かかる火炎の処理時間が100秒を超えると、表面改質する対象の固体物質が、熱変形したり、熱劣化したりする場合があります、使用可能な固体物質の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、火炎の処理時間を0.3～30秒の範囲内の値とすることが好ましく、0.5～20秒の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0027】2. 積層工程

(1) 紫外線硬化型接着剤

① 紫外線硬化成分

積層工程で使用する紫外線硬化型接着剤に含まれる紫外線硬化成分、すなわち紫外線硬化モノマーやオリゴマーの種類としては、一部にエポキシ（メタ）アクリレートを含むものであれば、特に制限されるものではないが、例えば、エポキシ（メタ）アクリレートと、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、i s o ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリ

レート、アクリルニトリル、（メタ）アクリルアミド、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ビニル等の一種単独または二種以上との組み合わせが挙げられる。

【0028】また、これらのエポキシ（メタ）アクリレートを含むアクリル系硬化成分とともに、あるいはこれらのアクリル系硬化成分のほかに、エポキシ（メタ）アクリレートと、他のエチレン性不飽和化合物との混合物を添加することも好ましい。このような他のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系化合物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物およびその無水物；（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン等の窒素含有モノマー等が挙げられる。

【0029】また、かかる紫外線硬化成分の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、50～95重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる紫外線硬化成分の添加量が50重量部未満の値になると、紫外線硬化速度が著しく低下する場合があるためである。一方、かかる紫外線硬化成分の添加量が95重量部を超えると、紫外線硬化型接着剤における各成分の相溶性が著しく低下したり、得られる紫外線硬化型接着剤の熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、紫外線硬化成分の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、55～90重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、60～80重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0030】また、紫外線硬化成分が、上述したエポキシアクリレートからなるオリゴマーと、それ以外の紫外線硬化モノマーとの混合物であることが好ましい。この理由は、このような混合物を使用することにより、紫外線硬化型接着剤における各成分の相溶性を向上させることができるためである。また、このような混合物を使用することにより、紫外線硬化速度の調整が容易になるためである。また、エポキシアクリレートからなるオリゴマーと、それ以外の紫外線硬化モノマーとの混合物を使用する際、エポキシアクリレートからなるオリゴマーの添加量を100重量部としたときに、それ以外の紫外線硬化モノマーの添加量を5～400重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる紫外線硬化モノマーの添加量が、5重量部未満の値になると、紫外線硬化成分の硬化速度が著しく低下したり、紫外線硬化

型接着剤における各成分の相溶性が著しく低下したり、さらには、得られる紫外線硬化型接着剤の熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。一方、かかる紫外線硬化モノマーの添加量が、400重量部を超えると、逆に、紫外線硬化成分の硬化速度が著しく低下したり、紫外線硬化型接着剤における各成分の相溶性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、エポキシアクリレートからなるオリゴマーの添加量を100重量部としたときに、それ以外の紫外線硬化モノマーとの添加量の割合を30～300重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、50～200重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、ここでエポキシアクリレートからなるオリゴマーとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定される重量平均分子量が、例えば、1、500～3、000の範囲内である化合物を意味する。

【0031】②熱可塑性樹脂

また積層工程で使用する紫外線硬化型接着剤に含まれる熱可塑性樹脂の種類としては、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂であることを特徴とする。この理由は、このようなアクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂であれば、極性の関係から、上述した紫外線硬化成分との間で、優れた相溶性が得られるためである。また、このようなアクリル化合物としては、上述したエポキシ（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、i s oブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、アクリルニトリル、（メタ）アクリルアミド等の一種単独または二種以上の組み合わせの重合体からなることが好ましい。

【0032】また、熱可塑性樹脂を構成するアクリル化合物が、熱可塑性樹脂の全体量を100重量%としたときに、10～70重量%のアクリロニトリル化合物またはメチルメタクリレート／ブチルメタクリレートの共重合体を含むことが好ましい。この理由は、このようにアクリロニトリル化合物や特定の共重合体を含むことにより、ホットスタンプにおいて、幅広い温度で紫外線硬化型接着剤が適度な熱活性を示すことができ、その結果、ホットスタンプ時の温度制御がさらに容易になるためで

ある。

【0033】また、熱可塑性樹脂のGPCで測定される重量平均分子量を3、000～500、000の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる熱可塑性樹脂の重量平均分子量が3、000未満となると、粘調性が高くて、取り扱いが困難となる場合があるためである。一方、かかる重量平均分子量が500、000を超えると、紫外線硬化成分との間の相溶性が、著しく低下する場合があるためである。したがって、熱可塑性樹脂のGPCで測定される重量平均分子量を5、000～300、000の範囲内の値とすることがより好ましく、5、000～100、000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0034】また、かかる熱可塑性樹脂の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、1～15重量部未満の範囲内の値とすることを特徴とする。この理由は、かかる熱可塑性樹脂の添加量が1重量部未満の値になると、得られる紫外線硬化型接着剤の熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。一方、かかる熱可塑性樹脂が15重量部以上になると、紫外線硬化型接着剤における各成分の相溶性が著しく低下したり、得られる紫外線硬化型接着剤の硬化速度が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、熱可塑性樹脂の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、3～14重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、5～13重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0035】また、熱可塑性樹脂が、紫外線硬化成分と反応可能な官能基を有することが好ましい。すなわち、紫外線照射によって、紫外線硬化成分は、基本的に自己硬化するものの、紫外線硬化成分の一部が、熱可塑性樹脂が有する官能基と反応することが好ましい。この理由は、熱可塑性樹脂と、紫外線硬化成分とが、官能基を介して硬化反応することにより、紫外線硬化速度を著しく早めることができるためである。また、熱可塑性樹脂と、紫外線硬化成分とが硬化反応することにより、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、さらに強固な密着力を得ることができるためである。なお、熱可塑性樹脂が有する好ましい官能基として、カルボキシル基、グリシジル基、ヒドロキシル基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。

【0036】③光開始剤

紫外線硬化型接着剤に含まれる光開始剤（増感剤を含む。）としては、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2，2-ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2，2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン系開始剤；ベンジルジメチルケタールなどのケタール系開始剤；ハロゲン化ケト

ン、アシルホスフィノキシド、アシルホスフォナート、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシド、アシルホスフォナート、ベンゾイン、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド等の一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0037】また、かかる光開始剤の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.1～10重量部未満の範囲内の値とすることを特徴とする。この理由は、かかる光開始剤の添加量が0.1重量部未満の値になると、紫外線硬化型接着剤の硬化速度が著しく低下する場合があるためである。一方、かかる光開始剤の添加量が10重量部以上になると、紫外線硬化型接着剤における硬化速度の調整が困難になったり、得られる紫外線硬化型接着剤の耐熱性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、光開始剤の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.5～5重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1～3重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0038】④カップリング剤

また、紫外線硬化型接着剤中に、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、あるいはアルミニウムカップリング剤のいずれか一つのカップリング剤を添加することが好ましい。この理由は、このような種類のカップリング剤を添加することにより、所定のカップリング剤効果が発現し、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができるためである。なお、これらのカップリング剤のうち、特にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を選択することにより、比較的少量の添加によって、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力を得ることができる。また、かかるカップリング剤の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.01～10重量部未満の範囲内の値とすることを特徴とする。この理由は、かかるカップリング剤の添加量が0.01重量部未満の値になると、添加効果が発現しない場合があるためである。一方、かかるカップリング剤の添加量が10重量部以上になると、得られる紫外線硬化型接着剤の耐熱性や熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、カップリング剤の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.05～5重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～3重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0039】⑤アクリル化合物の架橋成分

また、紫外線硬化型接着剤中に、添加剤として、熱可塑性樹脂であるアクリル化合物の架橋成分、例えば、イソシアネート化合物、カルボン酸化合物、ヒドロキシ化合物、アルコール化合物、グリシドキシ化合物等を含むことが好ましい。この理由は、このような架橋成分を添加することにより、熱可塑性樹脂であるアクリル化合物を熱硬化させることができ、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、さらに強固な密着力を得ることができるためである。また、かかるアクリル化合物の架橋成分を添加する場合、その添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.01～10重量部未満の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるアクリル化合物の架橋成分の添加量が0.01重量部未満の値になると、添加効果が発現しない場合があるためである。一方、かかるアクリル化合物の架橋成分の添加量が10重量部以上になると、紫外線硬化型接着剤における硬化速度の調整が困難になったり、得られる紫外線硬化型接着剤の熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、アクリル化合物の架橋成分の添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.05～5重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～3重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0040】⑥フィラー

また、紫外線硬化型接着剤中に、有機フィラーや無機フィラーを添加することも好ましい。この理由は、かかるフィラーを添加することにより、紫外線硬化型接着剤の凝集力や接着力が向上し、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、さらに強固な密着力を得ることができるためである。また、このようにフィラーを添加することにより、紫外線硬化型接着剤の照射表面を選択的に硬化させることができる。したがって、未硬化の紫外線硬化型接着剤によって、紫外線硬化型接着剤の熱活性を向上させることができる。また、このような有機フィラーや無機フィラーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、シリカ、マイカ、ジルコニウム、アルミナ、酸化インジウム、カーボン、ガラス、アラミド繊維等が挙げられる。

【0041】さらに、かかる有機フィラーや無機フィラーを添加する場合、その添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.1～10重量部未満の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるフィラーの添加量が0.1重量部未満の値に

なると、添加効果が発現しない場合があるためである。一方、かかるフィラーの添加量が10重量部以上になると、紫外線硬化型接着剤における硬化速度が過度に低下したり、得られる紫外線硬化型接着剤の熱活性が著しく低下したりする場合があるためである。したがって、フィラーの添加量を、紫外線硬化型接着剤の全体量を100重量部としたときに、0.5～8重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1～5重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0042】⑦着色剤

また、紫外線硬化型接着剤中に、着色剤を添加することも好ましい。この理由は、ホットスタンプされる金属箔の色と、着色された紫外線硬化型接着剤とが相俟って、所望の色を発現することができるためである。このような着色剤としては、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料類、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料などの多環式顔料類、染料レーキ、酸化チタン、ベンガラ、鉄黒などの酸化物や、紺青、群青、カーボンブラック、黄色酸化鉄、パール顔料等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。さらに、より鮮やかな色調が要求される場合には、ホルマリン縮合樹脂、アクリル樹脂、グアナミン樹脂などを基体としたプラスチックタイプの有機顔料や、無機顔料等を用いることも好ましい。また、着色剤の添加量を、紫外線硬化型接着剤100重量部あたり、0.1～20重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる着色剤の添加量が、0.1重量部未満の値となると、発色度が低下する場合があるためである。一方、かかる着色剤の添加量が、20重量部を超えると、紫外線硬化型接着剤の透明性や耐湿性が低下したりあるいは、紫外線硬化型接着剤が剥離しやすくなる場合があるためである。

【0043】⑧添加剤

また、紫外線硬化型接着剤中に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与樹脂、蛍光増白剤、増粘剤、流動性調整剤、粘度調整剤、稀釈剤、溶剤、導電材料、剥離剤、熱膨張性粒子等を添加することも好ましい。特に、酸化防止剤や紫外線吸収剤を含むことにより、紫外線硬化型接着剤の酸化劣化等を防止できるため、その結果、ガラス容器に対する密着性の経時的低下を有効に防止することができる。また、流動性調整剤、粘度調整剤、稀釈剤、または溶剤を含むことにより、紫外線吸収剤の塗布性や、ガラス容器に対する紫外線吸収剤の密着性を向上させることができる。さらに、粘着付与樹脂として、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、クマロン樹脂等や、これらの水添物等を、全体量の0.1～30重量%の範囲で添加することにより、紫外

線硬化型接着剤における熱活性の程度を広範囲に調節することができる。

【0044】(2) 前処理工程

①プライマー工程

また、前処理工程として、ガラス容器21と、紫外線硬化型接着剤23との間の密着性を高めるために、図3

(a)に示すように、ガラス容器21の表面にプライマー層24を形成するためのプライマー工程を設けることが好ましい。このようなプライマー層は、エポキシ樹脂系プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂系プライマー、および、ポリエステル樹脂系プライマーからなる群より選択される少なくとも一種から構成してあることが好ましい。また、ポリオール化合物を含むプライマー層、例えば、ポリオール化合物/有機溶剤、ポリオール化合物/シランカップリング剤/有機溶剤、およびポリオール化合物/メラミン樹脂/シランカップリング剤/有機溶剤を塗装することも好ましい。

【0045】②洗浄工程

また、前処理工程として、ガラス容器41と、紫外線硬化型接着剤43との間の密着性を高めるために、図4

(a)に示すように、洗浄処理工程を設けて、ガラス容器41の表面に対して洗浄処理を実施することが好ましい。すなわち、ガラス表面をアルコールや水拭きして、表面の濡れ性を向上させたり、あるいはガラス表面に付着している有機物やほこりを排除したりすることにより、ガラス容器41に対する紫外線硬化型接着剤43との密着性をより高めることができる。なお、洗浄処理を実施するにあたり、アルコールおよび水、あるいはいずれか一方を用いて、シャワー洗浄やジェット洗浄するか、あるいはこれらの液体にガラスを浸漬することが好ましい。

【0046】③塗装工程

また、前処理工程として、ガラス容器51を着色するために、図5(a)に示すように、塗装工程を設けて、ガラス容器51の表面に対して紫外線硬化型塗料52や熱硬化型塗料を塗布することが好ましい。例えば、紫外線硬化型塗料52を用いた場合には、図5(b)に示すように、ホットスタンプ用の紫外線硬化型接着剤54をさらに積層し、図5(c)に示すように、紫外線硬化型接着剤54と同時に硬化させて、十分な塗膜強度を有する着色層53を設けることができる。また、熱硬化型塗料を用いた場合には、一般の加熱工程によって、十分な塗膜強度を有する着色層を設けることができる。

【0047】(2) 積層方法

①積層方法

紫外線硬化型接着剤の積層方法としては特に制限されるものではないが、例えば、コーティング法、浸漬法、スプレー法、はけ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、ロール転写印刷法、インクジェット印刷法等が挙げられる。ただし、表面が湾曲したガ

ラス容器であっても、精密に、安価に、しかも大量に、紫外線硬化型接着剤を積層することができることから、これらの積層方法の中からスクリーン印刷法を採用することがより好ましい。

【0048】また、図6および図7に、好ましく用いられるスクリーン印刷装置例を模式的に示す。ここで、一般に曲面を有するガラス容器の表面に対して、精度良くしかも大面積にてスクリーン印刷を行うためには、スクリーンの円滑な移動と、このスクリーンの移動に同期したガラス容器表面の円滑な移動が重要である。したがって、この移動を考慮して作成した図6に示すスクリーン印刷装置61は、断面が円形であるガラス容器62の表面にスクリーン印刷を行うのに適したスクリーン印刷装置(タイプ1)であり、同様に、図7に示すスクリーン印刷装置71は、断面が楕円形であるガラス容器72の表面にスクリーン印刷を行うのに適したスクリーン印刷装置(タイプ2)である。

【0049】(タイプ1) 図6に示すスクリーン印刷装置61は、ほぼ円形の断面形状を有するとともに、その断面積が比較的小さなガラス容器62に適しており、そのため、例えば2個ずつ、2列に配列された回転ローラ66が設けられていて、その上にガラス容器62を載置可能に構成してあることが好ましい。このように構成すると、1列目の2個のローラによって、例えば、ガラス容器62の首部を保持することが可能であるとともに、2列目の2個のローラによって、例えば、ガラス容器62の胴体部を保持することが可能である。また、1列目の2個のローラ間の距離および2列目の2個のローラ間の距離はもちろんのこと、1列目の2個のローラと、2列目の2個のローラとの間の距離も、各ローラの位置を移動することにより可変としてあることが好ましい。このように構成すると、ガラス容器62の形状や大きさが多少変わっても、回転ローラ66上に、フィットして、載置することができる。また、印刷用インクを所定場所に塗布するためのスクリーン68は、図示しないものの送り出しローラと巻き取りローラの回転によって、左方向から右方向に、あるいは右方向から左方向に、所定距離、水平方向に往復運動することが可能に構成してあることが好ましい。

【0050】また、スキージ60は、水平方向の位置が固定された状態で、スクリーン68が左右に往復運動するのに対応して、例えば、左方向から右方向に移動する際にのみ、下方向にわずかにその垂直位置が下降して、スキージ60の表面を適度に加圧することが好ましい。このように構成すると、スクリーン68上に導入された印刷用インクを所定量だけ、スクリーン68の反対面側に押し出すことができるとともに、それをガラス容器62に印刷して、所定の文字・図形等に対応した隆起表示部64を精度良く形成することが可能となる。また、ガラス容器62は、その上に精度良く、大面積で印刷可能

なように、スクリーン68が移動するのに従って、他動的にフリー回転可能に構成してあることが好ましい。なお、図6上、ガラス容器62の回転方向の一例を矢印a1で表している。

【0051】さらに、ガラス容器62を支持する回転ローラ66についても、ガラス容器62が回転するのに従って、例えば、図6中、矢印a2で表されるように、他動的にフリー回転可能な構成としてあることが好ましい。このように構成すると、スクリーン68の移動と、ガラス容器62の回転運動との同期を特に採らなくとも、それぞれの動作タイミングが合致するため、ガラス容器62上に、印刷用インクを精度良く、しかも大面積で印刷することが可能となる。なお、図6においては、便宜上、スクリーン68とガラス容器62とは、矢印Aで表されるように、離隔して示してあるが、印刷用インクを実際に塗布する際には、スクリーン68とガラス容器62とは所定圧力でもって接触するような位置に配置されることが好ましい。

【0052】(タイプ2) 図7のスクリーン印刷装置71は、楕円の断面形状を有するとともに、その断面積が比較的大きなガラス容器72に適しており、そのため、上面が、ガラス容器72の断面形状に対応した楕円形状を有する受け皿76が設けてあって、その上にガラス容器72が収容可能に構成してあることが好ましい。このように構成すると、断面が楕円形状のガラス容器72の形状や大きさが多少変わっても、受け皿76上に、ガラス容器72をフィットして、収容することができる。

【0053】また、スクリーン78は、図6と同様に、図示しない送り出しローラと巻き取りローラの回転によって、水平方向に往復運動が可能に構成してある。そして、スキージ70の水平位置が固定された状態で、例えば、スクリーン78が左方向から右方向に移動する際にのみ対応して、スキージ70の垂直位置を下降させ、スクリーン78を下方向に加圧することが好ましい。したがって、スクリーン78上に導入された印刷用インクを所定量、スクリーン78の反対面側に押し出すとともに、ガラス容器72の表面に印刷し、文字・図形などのパターンに対応した印刷用インクからなる隆起表示部74を精度良く形成することが可能である。

【0054】また、受け皿76およびガラス容器72は、その上に精度良く、大面積で印刷可能なように、首振り運動が可能となっており、被塗布位置が、スクリーン78が移動するの追従して移動できるよう構成してあることが好ましい。なお、図7において、図6と同様に、スクリーン78とガラス容器72とは、矢印Aで表されるように、離隔して示してあるが、印刷用インクを実際に塗布する際には、これらのスクリーン78とガラス容器72とは、所定圧力でもって接触できるような位置に配置されることが好ましい。

【0055】②厚さ

また、積層される紫外線硬化型接着剤の厚さとしては、特に制限されるものではないが、例えば、 $10 \sim 2,000 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる紫外線硬化型接着剤の厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満の値になると、ホットスタンプをする際に、熱活性を示すことが著しく困難になったり、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間の密着力が低下する場合があるためである。一方、かかる紫外線硬化型接着剤の厚さが $2,000 \mu\text{m}$ を超えると、均一な厚さに積層することが困難になったり、ホットスタンプされた金属箔の表面平滑性が低下する場合があるためである。したがって、積層される紫外線硬化型接着剤の厚さを $20 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0056】3. 硬化工程

(1) ランプ

また、硬化工程に使用される紫外線源としてのランプの種類は、特に制限されるものではないが、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯などが用いられる。これらのランプのうち、ケミカルランプは、開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光すると共に、開始剤以外の組成物の光吸収が少ないため、内部まで、光が透過し、高厚膜の紫外線硬化型接着剤を製造するのに好ましい。また、高圧水銀灯は、比較的安価であって、均一なエネルギーを有する紫外線を放出しやすいことから好ましいランプである。

【0057】(2) 光強度および照射量

また、紫外線（波長 $365 \sim 420 \text{nm}$ ）の光強度を $0.1 \sim 100 \text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる光強度が $0.1 \text{mW}/\text{cm}^2$ 未満の値になると、酸素の反応阻害や、開始剤の光分解の影響が生じるため、重合度が一定した硬化物を得るのが困難となる場合があるためである。一方、かかる光強度が $100 \text{mW}/\text{cm}^2$ を超えると、得られる硬化物において、分子量が著しく低下し、凝集力と応力分散性のバランスを維持するのが困難となる場合があるためである。したがって、紫外線（波長 $365 \sim 420 \text{nm}$ ）の光強度を $0.5 \sim 70 \text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $1 \sim 50 \text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0058】また、紫外線（波長 $365 \sim 420 \text{nm}$ ）の照射量を $100 \sim 1500 \text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる照射量が $100 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満の値になると、酸素の反応阻害や、開始剤の光分解の影響が生じるため、重合度が一定した硬化物を得るのが困難となる場合があるためである。一方、かかる照射量が $1500 \text{mJ}/\text{cm}^2$ を超え

ると、得られる硬化物において、分子量が著しく低下し、凝集力と応力分散性のバランスを維持するのが困難となる場合があるためである。したがって、紫外線（波長 $365 \sim 420 \text{nm}$ ）の照射量を $300 \sim 1200 \text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $500 \sim 1000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0059】(3) 照射場所

また、ガラス容器の表側、すなわち、図8(a)に示すように、紫外線硬化型接着剤83を積層した表面側から紫外線80を照射することも好ましいが、ガラス容器の内側、すなわち、図8(b)に示すように、ガラス容器を構成するガラス壁81を介して、紫外線硬化型接着剤83を積層した裏側から紫外線80を照射することも好ましい。この理由は、このように紫外線を照射すると、紫外線硬化型接着剤におけるガラス容器との密着部分から硬化が進むため、紫外線硬化型接着剤を積層した表面側を、一部半硬化状態とすることが可能である。したがって、ホットスタンプによって、紫外線硬化型接着剤を十分に熱活性化して、金属箔を容易に転写することが可能である。一方、金属箔を転写した後に、ガラス容器の内側から再度紫外線を照射することにより、紫外線硬化型接着剤をさらに強固に硬化することも可能である。この理由は、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、強固な密着力が得られるためである。

【0060】(4) ガラス転移温度

紫外線硬化後における紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度を $10 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることが好ましい。すなわち、紫外線硬化型接着剤に含まれる紫外線硬化成分の種類や添加量、あるいは紫外線の照射条件を調節して、紫外線硬化後における紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度をかか範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度が 10°C 未満の値になると、ホットスタンプ印刷の外観評価が低下したり、あるいは転写可能な線幅が著しく広がったりする場合があるためである。一方、かかる紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度が 150°C を超えると、ホットスタンプ印刷の密着性が著しく低下したり、あるいはホットスタンプ温度を高温にしなければならぬ等の工程管理上の問題が生じる場合があるためである。したがって、紫外線硬化後における紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度を $50 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $70 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、紫外線硬化後における紫外線硬化型接着剤のガラス転移温度は、DSCを用いて容易かつ正確に測定することができる。

【0061】(5) 第2のケイ酸化炎処理工程

また、紫外線硬化型接着剤の紫外線硬化後、すなわち、後述する金属箔をホットスタンプする工程の前に、第2のケイ酸化炎処理工程を設けて、沸点が $10 \sim 100^\circ\text{C}$

であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎を、全面的または部分的に吹き付けることも好ましい。このように実施することにより、紫外線硬化後の紫外線硬化型接着剤表面と、金属箔からなるホットスタンプ印刷との間で、極めて優れた密着力を得ることができる。なお、第2のケイ酸化炎処理工程に使用するシラン化合物の種類や火炎処理条件等については、上述したケイ酸化炎処理工程（以下、第2のケイ酸化炎処理工程と区別するために、第1のケイ酸化炎処理工程と称する場合がある。）と同様の種類や条件とすることが好ましい。

【0062】4. ホットスタンプ工程

（1）ホットスタンピング箔

また、本発明に使用するホットスタンピング箔90の構造例を、図9および図10を参照して説明する。なお、図9には、ホットスタンピング箔90の使い方を併せて示す。まず、図9に示すホットスタンピング箔90の例では、基材91と、金属蒸着層を含む金属箔層92と、から構成してあるが、このような簡易な構成のホットスタンピング箔90であれば、極めて安価であることから好適に使用することができる。また、図10に別のホットスタンピング箔102の例を示すが、このホットスタンピング箔102は、基材104と、この基材104の背面側にある背面層103と、基材104の腹面側に設けてある剥離層105と、蒸着アンカー層106と、金属蒸着層107と、接着層108と、から構成してあり、このようなホットスタンピング箔102を用いることにより、より精度良く金属箔を転写できることから好適に使用することができる。

【0063】そして、例えば、図9に示す構成のホットスタンピング箔90を用いた場合、このホットスタンピング箔90は、ガラス容器82の表面にある隆起表示部84に当接した状態で、加熱状態にある回転ローラにより押圧されると、その部分だけ金属箔側層92の接着層（図示せず。）に含まれるワックスが溶け出すことになる。そのため、金属蒸着層としての金属箔が破断剥離して、半硬化状態の隆起表示部84が活性化されるに伴い、隆起表示部84に対して強固に付着して、転写することができる。

【0064】一方、回転ローラにより加圧されない部分のホットスタンピング箔90については、接着層に含まれるワックスが十分に溶融せずに、金属蒸着層としての金属箔はホットスタンピング箔90からそのまま剥離せず、したがって、ガラス容器82の隆起表示部84以外の領域には付着しないことになる。すなわち、回転ローラにより加圧された部分のみが、金属蒸着層としての金属箔が破断剥離した後、半硬化した状態にある印刷用インクからなる隆起表示部84についても、加熱されて活性化される。それに伴い、金属箔は、隆起表示部84に対して付着することにより、例えば、1mm以下の線幅が細いパターンを有する金属箔であっても、精度良く転

写されて、外観性に優れたメタリック表示部86を形成することができる。

【0065】（2）金属箔転写装置

図9に、本発明のホットスタンプ方法に使用される金属箔転写装置85の一例を示す。図9（A）は、金属箔転写装置85を、シリコンゴムからなる回転ローラ94の軸方向から見たときの断面図であり、図9（B）は、金属箔転写装置85を、ホットスタンピング箔90の移動方向に沿って見たときの正面図である。そして、かかる金属箔転写装置85の例において、図9（A）に示されるように、加熱弾性体として、シリコンゴムからなる回転ローラ94を備えていることが好ましい。すなわち、回転ローラ94は、表面に凹凸を設けてあり、そのうちの凸部96によって、ホットスタンピング箔90を介してガラス容器82を押圧し、金属箔を破断転写させる機能を有していることが好ましい。また、回転ローラ94と、ホットスタンピング箔90と、ガラス容器82とは、所定距離において、一体となって移動することが可能な構造であることが好ましい。このように構成すると、ガラス容器82に対する回転ローラ94の押圧力が均一化される一方、比較的大面積であっても、精度良く、金属箔を転写することが可能となる。

【0066】（3）ホットスタンプ条件

①温度

また、ホットスタンプを良好に行うためには、加える圧力にもよるが、例えば、加熱弾性体の表面温度を130～200℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる加熱弾性体の表面温度が130℃未満となると、紫外線硬化型接着剤が十分に活性化せず、金属箔が破断剥離した後、隆起表示部に対して付着することが困難となる場合があるためである。また、かかる加熱弾性体の表面温度が130℃未満となると、ホットスタンピング箔における、ワックスも十分に溶融せず、その結果、微細な形状の金属箔からなるホットスタンプを実施することが困難となる場合があるためである。一方、かかる加熱弾性体の表面温度が200℃を超えると、紫外線硬化型接着剤が過度に活性化し、金属箔が破断剥離した後、逆に、隆起表示部に対して付着することが困難となったり、あるいは、金属箔の位置ズレが生じたりする場合があるためである。また、かかる加熱弾性体の表面温度が200℃を超えると、ホットスタンピング箔自体が熱変形し、その結果、微細な形状の金属箔からなるホットスタンプを実施することが困難となる場合があるためである。したがって、加熱弾性体の表面温度を140～180℃の範囲内の値とすることがより好ましく、150～170℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0067】②加圧時間

また、ホットスタンピングの際の加熱弾性体による加圧時間を0.1～30秒の範囲内の値とすることが好まし

い。この理由は、かかる加圧時間が0.1秒未満となると、半硬化した状態にある印刷用インクが十分に活性化せず、金属箔が破断剥離した後、半硬化した状態にある印刷用インクからなる隆起表示部に対して付着することが困難となる場合があるためである。また、かかる加圧時間が0.1秒未満となると、ホットスタンピング箔における、ワックスも十分に溶融せず、その結果、微細な形状の金属箔からなるホットスタンプを実施することが困難となる場合があるためである。一方、かかる加圧時間が30秒を超えると、半硬化した状態にある印刷用インクが過度に活性化し、金属箔が破断剥離した後、逆に、隆起表示部に対して付着することが困難となったり、あるいは、金属箔の位置ズレが生じたりする場合があるためである。また、かかる加圧時間が30秒を超えると、ホットスタンピング箔自体が熱変形したり、生産効率が過度に低下したりする場合があるためである。したがって、ホットスタンピングの際の加熱弾性体による加圧時間を0.5～2.0秒の範囲内の値とすることがより好ましく、1～10秒の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0068】③圧力

また、ホットスタンピングの際の加熱弾性体によって加える圧力を0.098～9.8MPa（1～100Kgf/cm²）の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる圧力が0.098MPa未満となると、ホットスタンピング箔における金属箔を破断剥離することが困難となる場合があるためである。一方、かかる圧力が9.8MPaを超えると、金属箔の位置ズレが生じたり、ガラス容器が破損したりする場合があるためである。したがって、ホットスタンピングの際の加熱弾性体によって加える圧力を0.49～7.35MPaの範囲内の値とすることがより好ましく、0.98～4.9MPaの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0069】(5)後処理工程

また、紫外線照射によって、紫外線硬化成分を硬化させた後に、後処理工程を設けて、当該紫外線硬化成分をさらに紫外線処理または熱処理することが好ましい。すなわち、十分な熱活性を得るために、意図的に紫外線硬化成分を部分硬化させる場合や不十分硬化となる場合があるが、そのような場合に未反応の紫外線硬化成分を十分に硬化させるためである。したがって、後処理工程において、未反応の紫外線硬化成分を、図11(a)に示すように、紫外線117による紫外線処理によって、または図11(b)に示すように、ヒーター119などによる熱処理によって、十分に硬化することができるため、ホットスタンプされた金属箔と、ガラス容器との間で、さらに強固な密着力を得ることができる。なお、後処理工程において加熱する場合、紫外線硬化型接着剤中に、カチオン発生剤を添加しておき、発生したカチオンによって未反応の紫外線硬化成分をより確実に硬化すること

が好ましい。その場合、加熱温度を、通常140℃～220℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる加熱温度が140℃未満となると、未反応の紫外線硬化成分が十分に硬化せず、ガラス容器と印刷用インクとの間の密着性および、金属箔と印刷用インクとの間の密着性が向上しない場合があるためである。一方、かかる加熱温度が220℃を超えると、未反応の紫外線硬化成分が急激に硬化し、内部クラックが生じたり、あるいは、金属箔が熱変形したり、金属箔の光沢が低下したりする場合があるためである。したがって、かかる加熱温度を160～200℃の範囲内の値とすることがより好ましく、170～190℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、加熱時間は、加熱温度にもよるが、例えば、30秒～60分の範囲内の値とすることが好ましい。

【0070】[第2の実施形態]第2の実施形態は、以下に示す(1)～(4)の工程を含むことを特徴とするホットスタンプ方法であって、典型的には、図2に示すようなホットスタンプ方法である。

(1) 図2(a)に示すように、ガラス容器30の表面に対して、アクリル化合物を主成分とした熱可塑性樹脂と、エポキシアクリレート化合物を主成分とした紫外線硬化成分と、光開始剤とを含む紫外線硬化型接着剤33を積層する工程

(2) 図2(b)に示すように、当該紫外線硬化型接着剤33を紫外線36の照射により硬化させる工程

(3) 図2(c)に示すように、当該硬化した紫外線硬化型接着剤34に対して、沸点が10～100℃であるシラン化合物を燃料ガスとした火炎31を、全面的または部分的に吹き付けるケイ酸化炎処理工程（以下、第1の実施形態における第1および第2のケイ酸化炎処理工程と区別するために、第3のケイ酸化炎処理工程と称する場合がある。）

(4) 図2(d)に示すように、当該ケイ酸化炎処理された紫外線硬化型接着剤40を熱活性化させることにより、金属箔38をホットスタンプする工程と、を順次を含むことを特徴とするホットスタンプ方法。このように実施することにより、紫外線硬化後の紫外線硬化型接着剤34の表面と、金属箔38からなるホットスタンプ印刷との間で、極めて優れた密着力を得ることができ、従来の問題を解決することができる。なお、第3のケイ酸化炎処理工程に使用するシラン化合物の種類や火炎処理条件等については、上述した第1のケイ酸化炎処理工程と同様の種類や条件とすることが好ましい。したがって、以下の説明では、第1の実施形態と異なる点を中心に説明するものとし、第2の実施形態を実施するための表面改質装置等を説明する。

【0071】1. 貯蔵タンク

図12に示すように、加熱手段136を有するシラン化合物134を貯蔵するための第1の貯蔵タンク132

と、圧縮空気等の引火性ガスを貯蔵するための第2の貯蔵タンク（図示せず）と、を備えることが好ましい。この例では、第1の貯蔵タンク132の下方に、ヒータや伝熱線、あるいは熱交換器に接続した加熱板等から加熱手段136を備えてあり、常温、常圧状態では液状のシラン化合物134を気化することが好ましい。そして、硬化した紫外線硬化型接着剤に対してケイ酸化炎処理する際には、加熱手段136によって、第1の貯蔵タンク132内のシラン化合物134を所定温度に加熱し、気化させた状態で、引火性ガス（空気等）と混合し、燃焼ガスとすることが好ましい。なお、燃焼ガス中におけるシラン化合物の含有量は極めて重要であるため、当該シラン化合物の含有量を間接的に制御すべく、第1の貯蔵タンク132に圧力計（または液面のレベル計）138を設けて、シラン化合物の蒸気圧（または改質剤化合物量）をモニターすることが好ましい。

【0072】2. 移送部

移送部は、通常、管構造であって、図12に示すように、第1の貯蔵タンク132から移送されてきたシラン化合物134および第2の貯蔵タンク（図示せず）から移送されてきた引火性ガス（空気）とを均一に混合し、燃焼ガスにするための混合室142を備えるとともに、流量を制御するための弁や流量計、あるいは燃焼ガスの圧力を制御するための圧力計148を備えていることが好ましい。また、シラン化合物および引火性ガスを均一に混合した上で、流量を厳格に制御できるように、混合室142に混合ポンプや、滞留時間を長くするための邪魔板等を備えることも好ましい。

【0073】3. 噴射部

（1）構成

噴射部は、図12に示すように、移送部144を経て送られてきた燃焼ガスを燃やし、得られた火炎147を、被処理物である固体物質に吹き付けるためのバーナー145を備えることが好ましい。かかるバーナーの種類も特に制限されるものでないが、例えば、予混合型バーナー、拡散型バーナー、部分予混合型バーナー、噴霧バーナー、蒸発バーナー、微粉炭バーナー等のいずれであっても良い。また、バーナーの形態についても特に制限されるものでなく、例えば、図12に示すように、先端部に向かって拡大し、全体として扇型の構成であっても良く、あるいは、図14に示すように、概ね長方形であって、噴射口154が横方向に配列されたバーナーであっても良い。

【0074】（2）配置

噴射部の配置、すなわち、バーナーの配置は、被処理物である硬化した紫外線硬化型接着剤を有するガラス容器へのケイ酸化炎処理の容易さ等を考慮して決定することが好ましい。例えば、図13に示すように、円形または楕円形に沿って配置することも好ましいし、図14に示すように、ガラス容器の両側に近接して配置することも

好ましい。また、図15（a）に示すように、ガラス容器の片側に所定距離だけ離して配置することも好ましいし、図15（b）に示すように、ガラス容器の両側にそれぞれ所定距離だけ離して配置することも好ましい。

【0075】

【実施例】[実施例1]

1. ホットスタンプ方法の実施

（1）ケイ酸化炎処理工程

図16に示す携帯型の表面改質装置170を用いて、ケイ酸化炎処理を1秒間実施した。また、燃料ガスとして、沸点27℃のテトラメチルシランを0.0001モル%、沸点122℃のテトラメトキシシランを0.0001モル%、残りが圧縮空気であるカートリッジ入りの混合ガスを用いた。

【0076】（2）紫外線硬化型接着剤の調製および積層工程

窒素置換したセパラブルフラスコ内に、酢酸エチル100gと、メタクリル酸15gと、アクリルニトリル15gと、スチレン15gと、AIBN1gとを収容した後、セパラブルフラスコ内の温度を65℃に保持し、溶液重合を10時間行い、アクリル共重合体（重量平均分子量6万）を得た。次いで、プロペラミキサー付きの攪拌装置内に、得られたアクリル共重合体（固形分）8g（8重量%）と、エポキシアクリレートオリゴマー（重量平均分子量2500）60gと、多官能アクリレートモノマー7gと、単官能アクリレートモノマー24gと、光開始剤1gとを収容した後、配合成分が均一になるまで攪拌し、紫外線硬化型接着剤とした。なお、得られた紫外線硬化型接着剤の粘度は、10mPa・sec（25℃）であった。

【0077】得られた紫外線硬化型接着剤を、スクリーン印刷法により、ガラス容器表面に塗布した。すなわち、スクリーン印刷装置として、曲面・平面両用スクリーン印刷機SK-250-V型（新栄工業（株）製）を用い、ガラス容器に対して、1mm以下の線幅を有するパターンを形成するように、紫外線硬化型接着剤を塗布した。

【0078】（3）紫外線照射工程

高圧水銀ランプを用いて、積層した紫外線硬化型接着剤の表面側から、照射量が1.000mJ/cm²となるような条件で紫外線を照射した。

【0079】（4）ホットスタンプ工程

硬化した紫外線硬化型接着剤からなる隆起表示部に対して、ホットスタンプ装置（ナビタス（株）製）における表面温度が180℃に調整されたシリコンゴム弾性体を用いて、30kgf/cm²、2秒間の条件で、ホットスタンピング箔を押し付けた。次いで、隆起表示部に金属箔を付着させ、金属箔を転写して、メタリック表示部を形成した。なお、加熱弾性体としては、硬度計で測定した硬度が70のシリコンゴム弾性体からなる回転

ローラを用いた。また、用いたホットスタンピング箔の基本構造は、図10に説明したものと基本的に同様である。すなわち、実施例1のホットスタンピング箔102は、基材104（9 μ mのポリエチレンテレフタレート）と、基材の背面側にある背面層103（シリコン変性ポリエステル）と、基材の腹面側にある剥離層105（カルナバックス）と、蒸着アンカー層106（ポリメタクリル酸メチル）と、金属蒸着層107（真空蒸着法により形成された500Åのアルミニウム膜）と、接着層108（ワックスと熱可塑性樹脂との混合物）とから構成してある。

【0080】2. ホットスタンプ方法の評価

（1）外観性評価1

以下に示す基準に準拠して、目視によって、ホットスタンプ印刷の外観性を評価した。

◎：しわやふくれ等の不具合やホットスタンプ印刷の変色が全く観察されない。

○：しわやふくれ等の不具合やホットスタンプ印刷の変色がほとんど観察されない。

△：しわやふくれ等の不具合やホットスタンプ印刷の変色が少々観察される。

×：しわやふくれ等の不具合やホットスタンプ印刷の変色が顕著に観察される。

【0081】（2）密着性評価1

以下に示す基準に準拠して、いわゆる指圧によるラビング試験によって、ホットスタンプ印刷におけるガラス容器と印刷用インクの間の密着性を評価した。

◎：10回繰り返しラビングしてもはがれない。

○：5回繰り返しラビングしてもはがれない。

△：2～5回繰り返しラビングした場合には、はがれる

×：1回ラビングした場合には、はがれる。

【0082】（3）密着性評価2

JIS K-5400に準拠した基盤目試験を行い、印刷用インクにおける100基盤目あたりの、はがれ数（個/100基盤目）により、以下の基準に準拠して、ホットスタンプ印刷におけるガラス容器と印刷用インクの間の密着性を評価した。

◎：はがれ数は0個/100基盤目である。

○：はがれ数は1～10個/100基盤目である。

△：はがれ数は11～20個/100基盤目である。

×：はがれ数は21個以上/100基盤目である。

【0083】（4）線幅評価

メタリック表示部の線幅評価は、顕微鏡観察により、以下の基準に準拠して評価した。

◎：0.5mm以下の線幅のパターンが精度良く再現されている。

○：1mm以下の線幅のパターンが精度良く再現されている。

△：2mm以下の線幅のパターンが精度良く再現されている。

×：2mmを超える線幅のパターンであっても、精度良く再現できていない。

【0084】[実施例2～5および比較例1]表1に示すように、実施例2～5においては紫外線硬化型接着剤に含まれるアクリル共重合体の配合量を変えたほかは、実施例1と同様にホットスタンプ方法を実施して、それぞれ得られたホットスタンプ印刷を評価した。また、比較例1においては、ケイ酸化炎処理を実施しなかったほかは、実施例5と同様にホットスタンプ方法を実施して、それぞれ得られたホットスタンプ印刷を評価した。

【0085】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1	1	無し
アクリル共重合体 (重量%)	8.0	9.0	12.0	15.0	20.0	20.0
紫外線硬化成分 (重量%)	91.0	90.0	87.0	84.0	79.0	79.0
光開始剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
外観性評価	○	◎	◎	◎	○	×
密着性評価 1	○	○	○	○	○	△
密着性評価 2	○	○	○	○	○	×
線幅評価	△	△	○	○	○	×

【0086】[実施例6～8]表2に示すように、実施例2に準拠して紫外線硬化型接着剤にアミノシランカップリング剤（γ-アミノプロピルトリエトキシシラン）を添加するとともに、その配合量を変えたほかは、実施例2と同様にホットスタンプ方法を実施して、それぞれ得られたホットスタンプ印刷を評価した。

【0087】

【表2】

30

	実施例 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	89.0	88.0	87.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
カップリング剤 (重量%)	0	1.0	2.0	3.0
外観性評価	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎
線幅評価	△	○	○	○

40

【0088】[実施例9～11]表3に示すように、実施例2に準拠して紫外線硬化型接着剤にトリレンジイソシアネート（TDI）を添加するとともに、その配合量を変えたほかは、実施例2と同様にホットスタンプ方法を実施して、それぞれ得られたホットスタンプ印刷を評価

50

した。

【0089】

【表3】

	実施例 2	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	89.0	88.0	87.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
TDI (重量%)	0	1.0	2.0	3.0
外観性評価	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎
線幅評価	△	○	○	○

10

20

*

* 【0090】 [実施例12～15] 実施例2において、紫外線照射した後に、後処理工程を設けて表4に示すように加熱処理を実施したほかは、実施例3と同様にホットスタンプ方法を実施して、それぞれ得られたホットスタンプ印刷を評価した。

【0091】

【表4】

	実施例 2	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
後加熱条件	無し	150℃× 60分	180℃× 40分	200℃× 10分	200℃× 5分
外観性評価	◎	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎	◎
線幅評価	△	○	◎	◎	◎

【0092】

50 【発明の効果】 以上の説明の通り、本発明のホットスタ

ンプ方法によれば、特定の熱可塑性成分と、特定の紫外線硬化成分とを組み合わせるとともに、当該熱可塑性成分の添加量を従来の知見とは異なる値に設定することによって、優れた密着力を有する金属箔のホットスタンプが可能になった。

【0093】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のホットスタンプ方法を説明するために供する図である。

【図2】 本発明の別のホットスタンプ方法を説明するために供する図である。

【図3】 本発明のホットスタンプ方法におけるプライマー工程を説明するために供する図である。

【図4】 本発明のホットスタンプ方法における洗浄処理工程を説明するために供する図である。

【図5】 本発明のホットスタンプ方法における塗装工程を説明するために供する図である。

【図6】 スクリーン印刷装置例を模式的に示す図である。

【図7】 別のスクリーン印刷装置例を模式的に示す図である。

【図8】 紫外線硬化型接着剤への紫外線照射方法を説明するために供する図である。

【図9】 ホットスタンピング箔の構造を説明するために供する図である。

【図10】 別のホットスタンピング箔の構造を説明するために供する図である。

*

* 【図11】 ホットスタンプ方法における後処理工程を説明するために供する図である。

【図12】 ケイ酸化炎処理装置の構造を説明するために供する図である。

【図13】 ケイ酸化炎処理装置による火炎の吹き付け方法を説明するために供する図である。

【図14】 火炎の吹き付け方を説明するために供する図である（その1）。

【図15】 火炎の吹き付け方を説明するために供する図である（その2）。

【図16】 携帯型のケイ酸化炎処理装置の構造を説明するために供する図である。

【図17】 従来のホットスタンプ方法を説明するために供する図である。

【0094】

【符号の説明】

10、21、30、41、51、62、72、81、8

2、111、121：ガラス容器

11、31、147：火炎

13、23、33、43、54、123：紫外線硬化型接着剤

18、38、115、129：金属箔

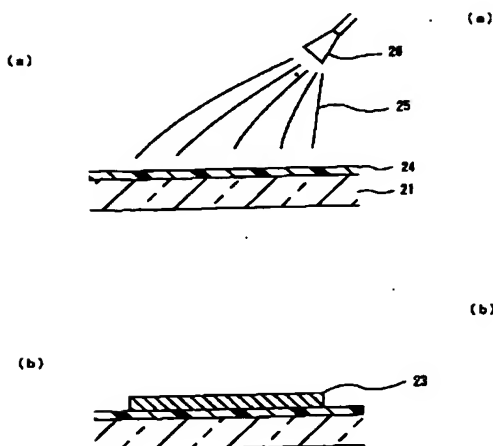
16、36、56、80、117、126：紫外線

60、70：スキージ

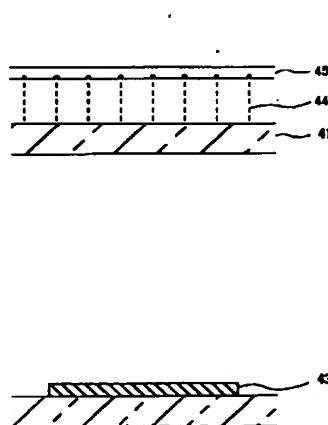
68、78：スクリーン

140、170：ケイ酸化炎処理装置

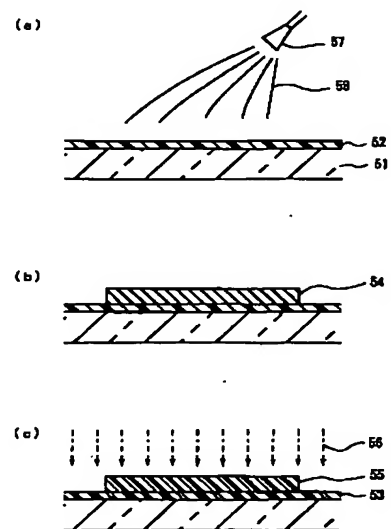
【図3】



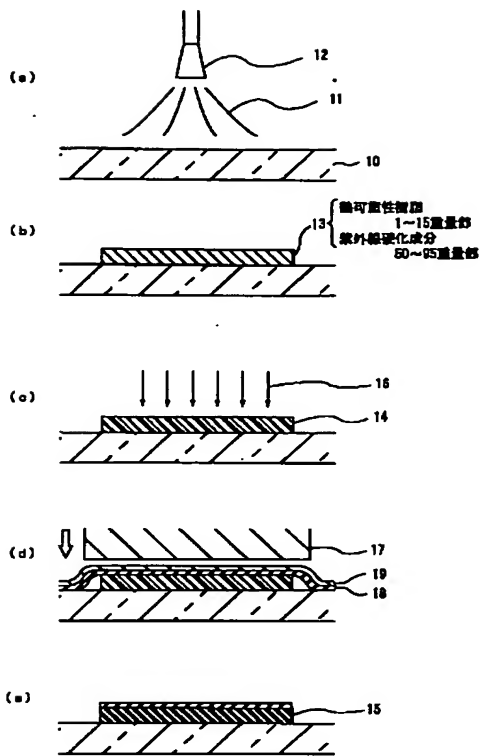
【図4】



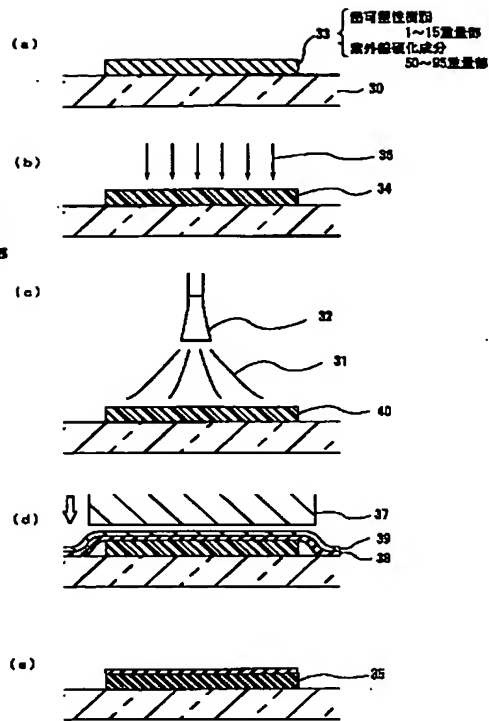
【図5】



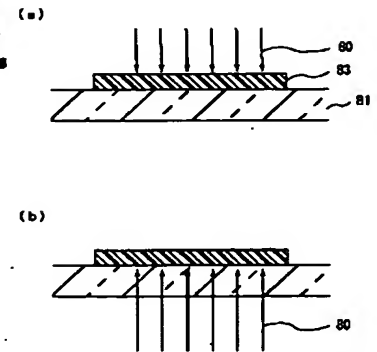
【図1】



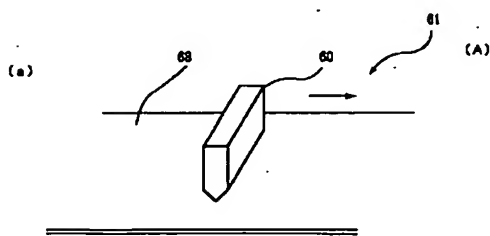
【図2】



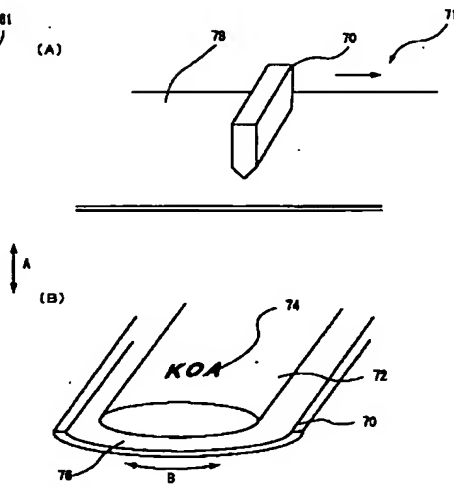
【図8】



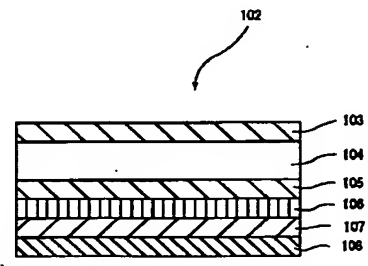
【図6】



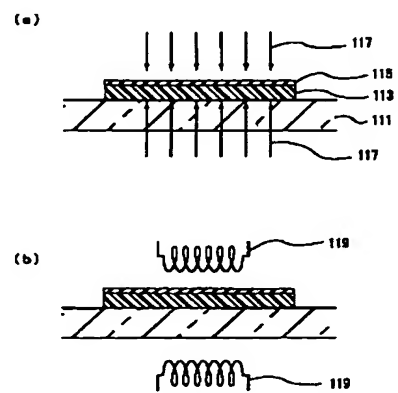
【図7】



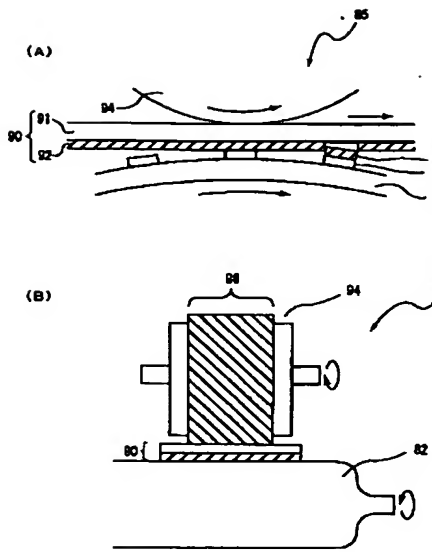
【図10】



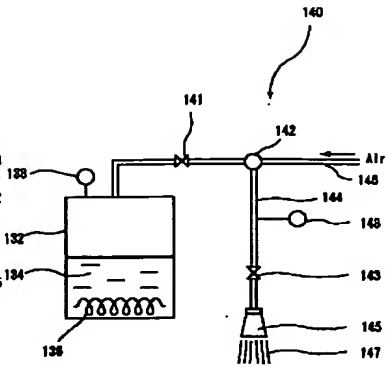
【図11】



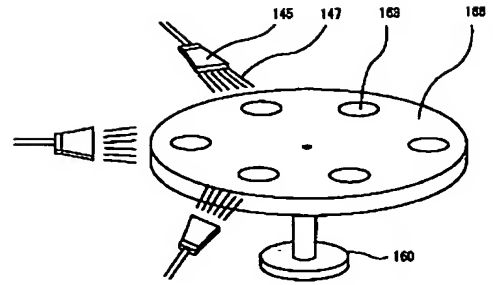
【図9】



【図12】

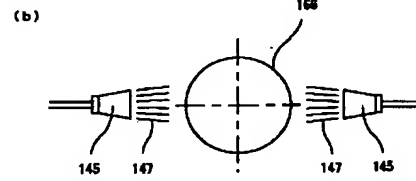
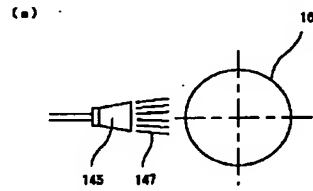


【図13】

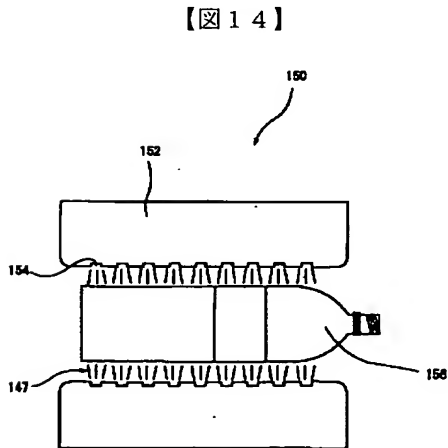
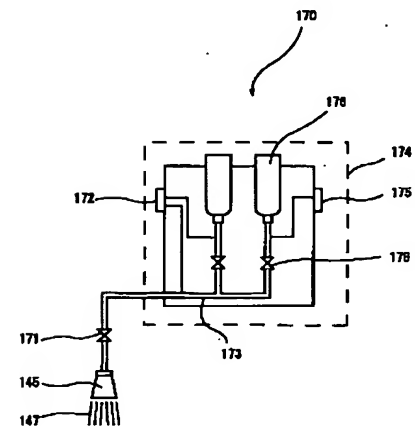
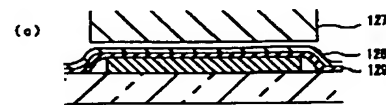
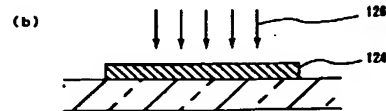
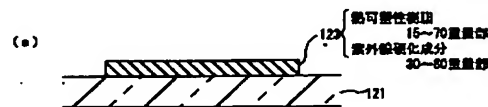


【図16】

【図15】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 伏見 邦博
東京都江戸川区平井 1 丁目 25 番地 27 号 興
亜硝子株式会社内

(72)発明者 木所 文雄
東京都北区赤羽西 6-10-22 十条ケミ
カル株式会社内

(72)発明者 森 泰浩
東京都江東区木場 2-1-3-1414
F ターム(参考) 2H086 CA01 CA15

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-326845

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 2002-138425

(71)Applicant : KOA GLASS KK
JUJO CHEMICAL KK
MORI YASUHIRO

(22)Date of filing : 14.05.2002

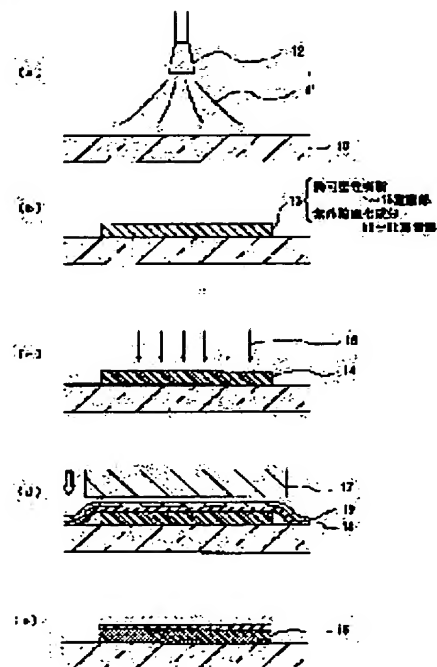
(72)Inventor : FUSHIMI KUNIHIRO
KIDOKORO FUMIO
MORI YASUHIRO

(54) HOT STAMP METHOD USING ULTRAVIOLET CURABLE ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot stamp method which exhibits high adhesive force between a glass container and metal foil irrespective of the amount of a heat-softening resin component contained in an ultraviolet curable adhesive.

SOLUTION: The hot stamp method for the glass container includes: a silicon oxide flame treatment process of spraying a fuel gas flame of a silane compound 10-100° C in boiling point wholly or partially on the surface of the glass container; a process of laminating the ultraviolet curable adhesive containing 1-15 pts.wt. of the thermoplastic resin of an acrylic compound as a main component, 50-95 pts.wt. of an ultraviolet curing component containing an epoxyacrylate compound as a main component, and 0.1-10 pts.wt. of a photocuring initiator; a process of curing the adhesive by irradiation with ultraviolet rays; and a process of hot-stamping the metal foil by heat-activating the cured adhesive.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Silicification flame down stream processing which sprays extensively or selectively a flame with which the boiling point made fuel gas a silane compound which is 10-100 ** to the surface of glassware, Thermoplastics which used an acrylic compound as the main ingredients, and an ultraviolet curing ingredient which used an epoxyacrylate compound as the main ingredients, A process of laminating UV cure adhesive containing a photoinitiator, a process which stiffens the UV cure adhesive concerned by the exposure of ultraviolet rays, and by carrying out thermal activation of the hardened UV cure adhesive concerned, A hot-stamping method including a process of carrying out hot stamping of the metallic foil, one by one.

[Claim 2]A hot-stamping method according to claim 1 providing the 2nd silicification flame down stream processing before a process of carrying out hot stamping of said metallic foil, and spraying extensively or selectively a flame which made fuel gas a silane compound whose boiling point is 10-100 **.

[Claim 3]as opposed to the surface of glassware -- with thermoplastics which used an acrylic compound as the main ingredients. A process of laminating UV cure adhesive containing an ultraviolet curing ingredient which used an epoxyacrylate compound as the main ingredients, and a photoinitiator, As opposed to a process which stiffens the UV cure adhesive concerned by the exposure of ultraviolet rays, and the hardened UV cure adhesive concerned, Silicification flame down stream processing which sprays extensively or selectively a flame which made fuel gas a silane compound whose boiling point is 10-100 **, and by carrying out thermal activation of the UV cure adhesive concerned by which silicification flame processing was carried out, A hot-stamping method including a process of carrying out hot stamping of the metallic foil, one by one.

[Claim 4]The boiling point to said silane compound A not less than 100 ** alkyl silane compound, An alkoxy silane compound, an alkyl titanium compound, an alkoxy titanium compound, A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 3 adding an alkylaluminum compound and at least one compound chosen from a group which consists of trialkoxy aluminum compounds.

[Claim 5]A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 4 characterized by using mixed gas of said silane compound and air as said fuel gas.

[Claim 6]A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 5, wherein said UV cure adhesive contains less than 1-15 weight sections and said ultraviolet curing ingredient by 50 to 95 weight section and contains a photoinitiator for said thermoplastics in the range of 0.1 to 10 weight section.

[Claim 7]A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 6, wherein said ultraviolet curing ingredient is a mixture of oligomer which consists of epoxyacrylate compounds, and the other ultraviolet curing monomer.

[Claim 8]A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 7 that said UV cure adhesive is characterized by including any one coupling agent of a silane coupling agent, a titanium coupling agent, or the ARUMINIMU coupling agent.

[Claim 9]A hot-stamping method according to any one of claims 1 to 8 which establishes a tail end process after stiffening said ultraviolet curing ingredient, and is further characterized for the ultraviolet curing ingredient concerned by ultraviolet treatment or heat-treating by said UV irradiation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, after performing a specific surface treatment especially about the hot-stamping method which used UV cure adhesive, specific UV cure adhesive is laminated. Therefore, hot-stamping printing which consists of metallic foils is related with the hot-stamping method which can show the adhesion power outstanding to glassware.

[0002]

[Description of the Prior Art]It faces carrying out the decoration of the glassware etc. conventionally, and the hot-stamping method using a metallic foil is used abundantly. This hot-stamping method is a kind of printing technique which makes a metallic foil transfer on the surface of glassware by carrying out partial hardening of the thermosetting adhesive concerned, and heating and pressurizing further, where a metallic foil is pushed from on the, after laminating thermosetting adhesive on the surface of glassware. The hot-stamping method which uses such thermosetting adhesive is indicated by JP,53-33723,A, JP,4-142517,A, JP,6-88449,B, JP,7-67796,B, etc. Here, the conventional thermosetting adhesive contains a lot of organic solvents from necessity, such as screen-stencil.

When carrying out partial hardening, the environmental problem that an organic solvent dispersed was seen. When carrying out partial hardening, 180 ** and the cure time for about 20 minutes are required as an example, production time started for a long time, and, moreover, the manufacturing problem that manufacturing facilities, such as a large-scale heating furnace, were required was seen. When carrying out partial hardening of the thermosetting adhesive, the problem of the characteristic that the grade of hardening varies and the adhesion power of a metallic foil varies greatly was also seen.

[0003]So, in enforcing the hot-stamping method, using the UV cure adhesive for hot stamping is indicated by JP,60-187583,A. However, this UV cure adhesive for hot stamping is meant and used [providing unevenness and] on the PET film as a substrate.

The UV cure adhesive itself does not have heat activity nature, and it cannot use as adhesives in the case of hot stamping.

The hot-stamping method for the metal vessel which used the ultraviolet curing ink is similarly indicated by JP,7-205536,A. However, this ultraviolet curing ink is also meant and used [providing unevenness and] on the metal vessel as a substrate, thermal activation of the UV cure adhesive is carried out, and it is not used. According to the indicated ultraviolet curing ink, it was deficient in the adhesion power between a metal vessel and a metallic foil, and since the metallic foil which carried out hot stamping separated easily, to provide a topcoat layer was made into constituent features. To JP,5-320582,A (the patent No. 2693686 gazette). As shown in drawing 17, 15 to thermosoftening resinous principle 70 weight section which has 60-200 ** softening temperature, 30 to polymerization nature monomer component 80 weight section which has at least one vinyl group etc., and the activity energy-line hardening type adhesives 123 for thermal [** and others] foil transfer are indicated. After forming the cured coating 124 in the gazette on the surface of a substrate by irradiating with the activity energy line 126 using the activity energy-line hardening type adhesives 123 for thermal foil transfer concerned, the foil transfer method to which hot printing of the foil 129 is carried out is indicated. And according to the gazette, if the addition of a thermosoftening resinous principle is not 15 or more weight sections, suppose that the thermal activation in the activity energy-line hardening type adhesives for thermal foil transfer is insufficient, and the hot printing of the foil cannot be carried out easily.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the activity energy-line hardening type adhesives for thermal foil transfer indicated by JP,5-320582,A (the patent No. 2693686 gazette), Since there were too many additions of a thermosoftening resinous principle, the problem that the addition of a polymerization nature monomer component had to be lessened relatively was seen. Therefore, when these activity energy-line hardening type adhesives for thermal foil transfer were used on the surface of glassware, the metallic foil exfoliated easily and the problem that practicality was missing was seen. The problem of the screen-stencil characteristic falling remarkably at the place where the compatibility between polymerization nature monomer components is insufficient, and environmental temperature is low, since the indicated activity energy-line hardening type adhesives for thermal foil transfer have many additions of a thermosoftening resinous principle was also seen. Then, by laminating UV cure adhesive, after performing a specific surface treatment, as a result of the artificers of this invention trying hard wholeheartedly, Irrespective of the addition of a thermosoftening resinous principle, it finds out that hot-stamping printing which consists of a metallic foil which has the outstanding adhesion power is possible, and came to complete this invention. That is, there is this invention in providing the hot-stamping method by which the outstanding adhesion power is obtained between the surface of glassware, and a metallic foil irrespective of some of thermosoftening resinous principles contained in UV cure adhesive.

[0005]

[Means for Solving the Problem]Silicification flame down stream processing which sprays extensively or selectively a flame which made fuel gas a silane compound whose boiling point is 10-100 ** to the surface of glassware according to this invention, Thermoplastics which used an acrylic compound as the main ingredients, and an ultraviolet curing ingredient which used an epoxyacrylate compound as the main ingredients, A process of laminating UV cure adhesive containing a photoinitiator, a process which stiffens the UV cure adhesive concerned by the exposure of ultraviolet rays, and by carrying out thermal activation of the hardened UV cure adhesive concerned, A hot-stamping method including a process of carrying out hot stamping of the metallic foil is provided, and a problem mentioned above can be solved. That is, since UV cure adhesive is laminated after performing a specific surface treatment, firm adhesion power can be obtained between a metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware irrespective of some of thermosoftening resinous principles contained in UV cure adhesive.

[0006]In enforcing a hot-stamping method of this invention, it is preferred to provide the 2nd silicification flame down stream processing before a process of carrying out hot stamping of the metallic foil, and to spray extensively or selectively a flame which made fuel gas a silane compound whose boiling point is 10-100 **. Namely, in order to carry out a specific surface treatment not only before laminating UV cure adhesive, but after carrying out ultraviolet curing of the UV cure adhesive, Irrespective of some of thermosoftening resinous principles contained in UV cure adhesive, firm adhesion power can be obtained between a metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware.

[0007]Thermoplastics which used an acrylic compound as the main ingredients to the surface of glassware according to another mode of this invention, A process of laminating UV cure adhesive containing an ultraviolet curing ingredient which used an epoxyacrylate compound as the main ingredients, and a photoinitiator, As opposed to a process which stiffens the UV cure adhesive concerned by the exposure of ultraviolet rays, and the hardened UV cure adhesive concerned, Silicification flame down stream processing which sprays extensively or selectively a flame which made fuel gas a silane compound whose boiling point is 10-100 **, and by carrying out thermal activation of the UV cure adhesive concerned by which silicification flame processing was carried out, A hot-stamping method including a process of carrying out hot stamping of the metallic foil, one by one is provided, and a problem mentioned above can be solved. That is, since a specific surface treatment is carried out after carrying out ultraviolet curing of the UV cure adhesive, firm adhesion power can be obtained between a metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware irrespective of some of thermosoftening resinous principles contained in UV cure adhesive.

[0008]In enforcing a hot-stamping method of this invention, to a silane compound. It is preferred that the boiling point adds a not less than 100 ** alkyl silane compound, an alkoxy silane compound, an alkyl titanium compound, an alkoxy titanium compound, an alkylaluminum compound, and at least one compound chosen from a group which consists of trialkoxy aluminum compounds. Thus, even if the boiling point is a high compound a little, while badness of handling by the boiling point of a silane compound being low by adding a compound which was excellent in compatibility to a silane compound is improvable, the surface treatment effect over glassware can be heightened further.

[0009]In enforcing a hot-stamping method of this invention, it is preferred as fuel gas to use mixed gas of a

silane compound and air. Even if it is a case where a silane compound is used comparatively so much by carrying out in this way, it can be made easy to burn, after mixing to cheap airstream and homogeneity, and the surface treatment effect over glassware can be heightened further.

[0010]In enforcing a hot-stamping method of this invention, it is preferred that UV cure adhesive contains less than 1-15 weight sections and an ultraviolet curing ingredient by 50 to 95 weight section, and contains a photoinitiator for thermoplastics in the range of 0.1 to 10 weight section. By carrying out in this way, in hot stamping, heat activity with moderate UV cure adhesive can be shown, and, as a result, temperature control at the time of hot stamping can be carried out still more easily.

[0011]In enforcing a hot-stamping method of this invention, it is preferred that an ultraviolet curing ingredient is a mixture of oligomer which consists of epoxyacrylate compounds, and the other ultraviolet curing monomer. While the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive can be raised by carrying out in this way, ultraviolet curing speed can be adjusted easily.

[0012]In enforcing a hot-stamping method of this invention, it is preferred that UV cure adhesive contains any one coupling agent of a silane coupling agent, a titanium coupling agent, or the ARUMINIMU coupling agent. By carrying out in this way, the coupling agent effect can be revealed and firm adhesion power can be obtained between a metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware.

[0013]In enforcing a hot-stamping method of this invention, after stiffening an ultraviolet curing ingredient by UV irradiation, a tail end process is established, and it is still more preferred ultraviolet treatment or to heat-treat the ultraviolet curing ingredient concerned. By carrying out in this way, an ultraviolet curing ingredient can fully be hardened according to ultraviolet curing or heat curing in a tail end process.

Therefore, still firmer adhesion power can be obtained between a metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, with reference to drawings, the embodiment about the hot-stamping method of this invention is described concretely.

[0015][A 1st embodiment] A 1st embodiment is the hot-stamping method including the process of (1) - (4) shown below, and, typically, is the hot-stamping method as shown in drawing 1.

(1) The flame treatment process for carrying out silicification of spraying extensively or selectively the flame 11 which made fuel gas the silane compound whose boiling point is 10-100 ** to the surface of the glassware 10 as shown in drawing 1 (a) (silicification flame down stream processing may be called hereafter.)

As shown in drawing 1 (b), the thermoplastics which used the acrylic compound as the main ingredients to the surface of the glassware 10 (2) Less than 1-15 weight sections, The process of laminating UV cure adhesive 13 which contains the ultraviolet curing ingredient which used the epoxyacrylate compound as the main ingredients by 50 to 95 weight section, and contains a photoinitiator in the range of 0.1 to 10 weight section (a laminating process may be called hereafter.)

(3) As are shown in drawing 1 (c) and UV cure adhesive 13 is shown in process (ultraviolet curing process may be called hereafter.) (4) drawing 1 (d) stiffened by the exposure of the ultraviolet rays 16, The process of carrying out hot stamping of the metallic foil 18 by carrying out thermal activation of hardened UV cure adhesive 14 (a hot-stamping process may be called hereafter.)

[0016]1. Let the boiling point (under atmospheric pressure) of a silicification flame down-stream-processing (1) fuel-gas ** silane compound silane compound be a value within the limits of 10-100 **. If the boiling point of this silane compound is below 10 ** in value, this reason has intense volatility and is because handling may become difficult. On the other hand, if the boiling point of this silane compound exceeds 100 **, mixing nature with inflammable gases, such as air, or a combustion improver will fall remarkably, It is because it may become difficult to become easy to carry out the incomplete combustion of the silane compound, for the surface treatment of solid matter to become uneven, or to cover a long time, and to make a modification effect maintain. Therefore, it is more preferred to make the boiling point of this silane compound into the value within the limits of 15-80 **, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits which are 20-60 **. Although the boiling point of this silane compound can be adjusted also by restricting the structure of the silane compound itself, In addition, it can adjust also by carrying out mixed use of an alkyl silane compound with the comparatively low boiling point, etc. the alkoxy silane compound with the comparatively high boiling point, etc. suitably.

[0017]Although not restricted in particular about the kind of silane compound, either, an alkyl silane compound, an alkoxy silane compound, etc. are mentioned, for example. As a good example of such an alkyl silane compound etc., A tetramethylsilane, a tetraethyl silane, a 1,2-dichlorotetramethylsilane, A 1,2-

diphenyltetramethylsilane, a 1,2-dichloro tetraethyl silane, Kind independent, such as a 1,2-diphenyl tetraethyl silane, a 1,2,3-trichlorotetramethylsilane, a 1,2,3-triphenyltetramethylsilane, and a dimethyldiethyltetrasilane, or two or more sorts of combination are mentioned.

[0018]It is preferred to make the average molecular weight of a silane compound into the value of 50–1,000 within the limits in mass-spectrum measurement. When the average molecular weight of this silane compound becomes less than 50, this reason has high volatility and is because handling may become difficult. It is because it may become difficult to evaporate with heating and to mix with air etc. easily, if 1 or 1,000 average molecular weights of this silane compound exceed on the other hand. Therefore, it is more preferred to make the average molecular weight of a silane compound into the value of 60–500 within the limits in mass-spectrum measurement, and it is still more preferred to consider it as the value of 70–200 within the limits.

[0019]It is preferred to make density in the liquid state of a silane compound into the value of 0.3 – 0.9 g/cm³ within the limits. This reason is because it may become difficult for handling to become difficult or to accommodate in an aerosol can, when the density of this silane compound becomes in less than 0.3 g/cm³. On the other hand, when the density of this silane compound exceeded 0.9 g/cm³ and it accommodates in an aerosol can while being hard coming to evaporate, it is because it may be in the state where it separated thoroughly from air etc. Therefore, it is more preferred to make density of a silane compound into the value of 0.4–0.8g/[cm]³ within the limits, and it is still more preferred to consider it as the value of 0.5 – 0.7 g/cm³ within the limits.

[0020]It is preferred to make the addition of a silane compound into 1×10⁻¹⁰ – 10-mol% of value within the limits, when entire volume of combustion gas is made into 100-mol %. This reason is because a silicification flame treatment effect may not be revealed, when the addition of this silane compound becomes a value of less than 1×10⁻¹⁰ mol %. It is because the mixing nature of a silane compound, air, etc. may fall and a silane compound may carry out incomplete combustion along with it on the other hand, if the addition of this silane compound exceeds 10-mol %. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as 1×10⁻⁹ – 5-mol% of value within the limits, and to make the addition of a silane compound into 1×10⁻⁸ – 1-mol% of value within the limits, when entire volume of combustion gas is made into 100-mol %.

[0021]** Since control of an inflammable gas and flame temperature can be performed easily, it is preferred to usually add an inflammable gas in combustion gas. As such an inflammable gas, inflammable gases, such as hydrocarbon gas, such as propane and natural gas, or hydrogen, oxygen, and air, are mentioned. When using combustion gas for an aerosol can, putting it in, it is preferred as such an inflammable gas to use propane, compressed air, etc. It is preferred to make content of such an inflammable gas into 80–99.9-mol% of value within the limits, when entire volume of combustion gas is made into 100-mol %. This reason is because the mixing nature of a silane compound, air, etc. may fall and a silane compound may carry out incomplete combustion along with it, when the content of this inflammable gas becomes a value below 80 mol %. It is because the modification effect over solid matter may not be revealed on the other hand if the addition of this silane compound exceeds 99.9-mol %. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as 85–99-mol% of value within the limits, and to make the addition of a silane compound into 90–99-mol% of value within the limits, when entire volume of combustion gas is made into 100-mol %.

[0022]** In order to mix a silane compound uniformly in carrier gas and combustion gas, it is also preferred to add carrier gas. That is, it is preferred to mix a silane compound and carrier gas beforehand, to rank second and to mix to inflammable gases, such as airstream. Even if this reason has a comparatively large molecular weight and is a case where the silane compound which is hard to move is used, by adding this carrier gas, it is because it is mixable to airstream and homogeneity. That is, it is because it can be made easy to burn in a silane compound and silicification flame processing can uniformly and fully be carried out by adding carrier gas. It is preferred to use an inflammable gas and gas of the same kind as such desirable carrier gas, for example, it can mention hydrocarbon, such as air, oxygen or propane, and natural gas.

[0023]The boiling point in an additive and combustion gas ** A not less than 100 ** alkyl silane compound, It is preferred to add an alkoxy silane compound, an alkyl titanium compound, an alkoxy titanium compound, an alkylaluminum compound, and at least one compound chosen from the group which consists of trialkoxy aluminum compounds as a refining adjuvant. This reason by adding silane compounds, such as an alkyl silane compound, and the refining adjuvant which was extremely excellent in compatibility such a little, even if the boiling point is a high compound, While the badness of handling of the fuel gas by the boiling point of a

silane compound being low is improvable, it is because a silicification flame treatment effect can be heightened further.

[0024]When entire volume of a silane compound is made into 100-mol %, it is preferred to make the addition of a refining adjuvant into 0.01-50-mol% of value within the limits. This reason is because the addition effect of a refining adjuvant may not be revealed, when the addition of this refining adjuvant becomes a value below 0.01 mol %. It is because the incomplete combustion of combustion gas may arise on the other hand if the addition of this refining adjuvant exceeds 50-mol %. Therefore, when entire volume of a silane compound is made into 100-mol %, it is more preferred to make the addition of a refining adjuvant into 0.1-30-mol% of value within the limits, and it is still more preferred to consider it as 0.5-20-mol% of value within the limits.

[0025](2) It is preferred to make flame ** temperature and temperature of a flame into the value within the limits of 500-1, and 500 **. This reason is because it may become difficult to prevent the incomplete combustion of a silane compound effectively, when the temperature of this flame becomes a value below 500 **. It is because the solid matter of the object which carries out surface treatment may carry out heat modification, or may carry out heat deterioration and the kind of usable solid matter may be restricted too much on the other hand, if the temperature of this flame exceeds 1 or 500 **. Therefore, it is preferred to make temperature of a flame into the value within the limits of 550-1, and 200 **, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits below 600-900 **. The temperature of this flame can be suitably adjusted with the kind of combustion gas to be used, the flow of combustion gas, or the kind and quantity of a silane compound that are added to combustion gas.

[0026]** It is preferred to make processing time and processing time (injection time) of a flame into the value within the limits for 0.1 second - 100 seconds. This reason is because the modification effect by a silane compound may not be uniformly revealed, when the processing time of this flame becomes a value for less than 0.1 second. It is because the solid matter of the object which carries out surface treatment may carry out heat modification, or may carry out heat deterioration and the kind of usable solid matter may be restricted too much on the other hand, if the processing time of this flame exceeds 100 seconds. Therefore, it is preferred to make processing time of a flame into the value within the limits for 0.3 to 30 seconds, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits for 0.5 to 20 seconds.

[0027]2. Ultraviolet curing ingredient contained in UV cure adhesive used by laminating process (1) UV-cure-adhesive ** ultraviolet curing ingredient laminating process, Namely, as a kind of an ultraviolet curing monomer or oligomer, If epoxy (meta) acrylate is included in part, are not restricted in particular, but, for example Epoxy (meta) acrylate, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, iso butyl (meta) acrylate, isooctyl (meta) acrylate, Isoboronyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Isononyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, methacrylic acid, acrylic acid, polyester (meta) acrylate, urethane (meta) acrylate, acrylic nitril, acrylamide (meta). Hexanediol di(metha) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate (poly), (Poly) Propyleneglycol di(meth) acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, Kind independent, such as pentaerythritol di(metha)acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, acrylic acid (meta) allyl, and acrylic acid (meta) vinyl, or two or more sorts of combination are mentioned.

[0028]It is also preferred to add the mixture of epoxy (meta) acrylate and other ethylene nature unsaturated compounds other than the acrylic hardening components containing these epoxy (meta) acrylate or these acrylic hardening components. As such other ethylene nature unsaturated compounds, For example, a carboxyl containing compound and its anhydrides, such as styrene system compounds, such as styrene and divinylbenzene, maleic acid, fumaric acid, and itaconic acid; (meta) nitrogen content monomers, such as acrylonitrile, N-vinylcaprolactam, and acryloyl morpholine, etc. are mentioned.

[0029]It is preferred to make the addition of this ultraviolet curing ingredient into the value of 50 to 95 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections. This reason is because ultraviolet curing speed may fall remarkably, when the addition of this ultraviolet curing ingredient becomes a value of less than 50 weight sections. It is because the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive may fall remarkably or the heat activity of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably on the other hand, if the addition of this ultraviolet curing ingredient exceeds 95 weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of 55 to 90 weight section within the limits, and to make the addition of an ultraviolet curing ingredient into the value of 60 to 80 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight

sections.

[0030]It is preferred that an ultraviolet curing ingredient is a mixture of the oligomer which consists of epoxy acrylate mentioned above, and the other ultraviolet curing monomer. This reason is because the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive can be raised by using such a mixture. It is because adjustment of ultraviolet curing speed becomes easy by using such a mixture. When the addition of the oligomer which consists of epoxy acrylate, and the oligomer which consists of epoxy acrylate when using a mixture with the other ultraviolet curing monomer is made into 100 weight sections, It is preferred to make the addition of the other ultraviolet curing monomer into the value of five to 400 weight section within the limits. If this reason becomes a value of less than five weight sections, the addition of this ultraviolet curing monomer, It is because the cure rate of an ultraviolet curing ingredient may fall remarkably, the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive may fall remarkably or the heat activity of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably further. It is because the cure rate of an ultraviolet curing ingredient may fall remarkably or the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive may fall remarkably conversely on the other hand, if the addition of this ultraviolet curing monomer exceeds 400 weight sections. Therefore, when the addition of the oligomer which consists of epoxy acrylate is made into 100 weight sections, it is more preferred to make the rate of an addition with the other ultraviolet curing monomer into the value of 30 to 300 weight section within the limits, and it is still more preferred to consider it as the value of 50 to 200 weight section within the limits. The oligomer which consists of epoxy acrylate here means the compound whose weight average molecular weight measured by a gel permeation chromatography (GPC) is within the limits of 1, 500-3, and 000, for example.

[0031]** It is characterized by being the thermoplastics which used the acrylic compound as the main ingredients as a kind of thermoplastics contained in the UV cure adhesive used by thermoplastics and a laminating process. If this reason is the thermoplastics which used such an acrylic compound as the main ingredients, it is because the outstanding compatibility is acquired from a polar relation between the ultraviolet curing ingredients mentioned above. The epoxy (meta) acrylate mentioned above as such an acrylic compound, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, iso butyl (meta) acrylate, isooctyl (meta) acrylate, Isoboronyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Isononyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, It is preferred to consist of a polymer of kind independent, such as diethylaminoethyl (meta) acrylate, methacrylic acid, acrylic acid, polyester (meta) acrylate, urethane (meta) acrylate, acrylic nitril, and acrylamide (meta), or two or more sorts of combination.

[0032]When the acrylic compound which constitutes thermoplastics makes entire volume of thermoplastics 100 % of the weight, it is preferred that the copolymer of 10 to 70% of the weight of an acrylonitrile compound, or methyl methacrylate / butyl methacrylate is included. This reason is because a broad temperature can show heat activity with moderate UV cure adhesive and the temperature control at the time of hot stamping becomes still easier as a result in hot stamping by including an acrylonitrile compound and a specific copolymer in this way.

[0033]It is preferred to make into the value of 3, 000-500, and 000 within the limits weight average molecular weight measured by GPC of thermoplastics. When the weight average molecular weight of this thermoplastics becomes 3 or less than 000, this reason has high viscosity and is because handling may become difficult. On the other hand, when this 500 or 000 weight average molecular weight exceeds, the compatibility between ultraviolet curing ingredients is because it may fall remarkably. Therefore, it is more preferred to make into the value of 5, 000-300, and 000 within the limits weight average molecular weight measured by GPC of thermoplastics, and it is still more preferred to consider it as the value of 5, 000-100, and 000 within the limits.

[0034]When you make entire volume of UV cure adhesive into 100 weight sections, let the addition of this thermoplastics be a value of less than 1-15 weight sections within the limits. This reason is because the heat activity of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably, when the addition of this thermoplastics becomes a value of less than one weight section. It is because the compatibility of each ingredient in UV cure adhesive may fall remarkably or the cure rate of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably on the other hand, if this thermoplastics will be 15 or more weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of three to 14 weight section within the limits, and to make the addition of thermoplastics into the value of five to 13 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections.

[0035]It is preferred that thermoplastics has a functional group in which an ultraviolet curing ingredient and

a reaction are possible. That is, although an ultraviolet curing ingredient carries out self-hardening fundamentally by UV irradiation, it is preferred that a part of ultraviolet curing ingredient reacts to the functional group which thermoplastics has. This reason is because ultraviolet curing speed can be remarkably brought forward, when thermoplastics and an ultraviolet curing ingredient carry out a hardening reaction via a functional group. When thermoplastics and an ultraviolet curing ingredient carry out a hardening reaction, it is because still firmer adhesion power can be obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware. A carboxyl group, a glycidyl group, hydroxyl, an amino group, a cyano group, etc. are mentioned as a desirable functional group which thermoplastics has.

[0036]** As a photoinitiator (a sensitizer is included.) contained in photoinitiator UV cure adhesive, 4-(2-hydroxyethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, a 2-hydroxy-2,2-dimethylacetophenone, Ketal system initiators, such as acetophenone series initiator; benzyl dimethyl ketals, such as a methoxy acetophenone and 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone; Halogenation ketone, Kind independent, such as acyl phosphino KISHIDO, acyl phosphonate, halogenation ketone, acyl phosphino KISHIDO, acyl phosphonate, benzoin, benzoyl peroxide, and dicumyl peroxide, or two or more sorts of combination can be mentioned.

[0037]When you make entire volume of UV cure adhesive into 100 weight sections, let the addition of this photoinitiator be a value of less than 0.1-10 weight sections within the limits. This reason is because the cure rate of UV cure adhesive may fall remarkably, when the addition of this photoinitiator becomes a value of less than 0.1 weight sections. It is because adjustment of the cure rate in UV cure adhesive may become difficult or the heat resistance of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably on the other hand, if the addition of this photoinitiator will be ten or more weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of 0.5 to 5 weight section within the limits, and to make the addition of a photoinitiator into the value of one to 3 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections.

[0038]** It is preferred to add any one coupling agent of a silane coupling agent, a titanium coupling agent, or the ARUMINIMU coupling agent in a coupling agent and UV cure adhesive. This reason is because the predetermined coupling agent effect can be revealed and firm adhesion power can be obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware by adding such a kind of coupling agent. Among these coupling agents, especially gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, By choosing silane coupling agents, such as gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, By comparatively little addition, firm adhesion power can be obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware. When you make entire volume of UV cure adhesive into 100 weight sections, let the addition of this coupling agent be a value of less than 0.01-10 weight sections within the limits. This reason is because the addition effect may not be revealed, when the addition of this coupling agent becomes a value of less than 0.01 weight sections. It is because the heat resistance of UV cure adhesive and heat activity which are acquired may fall remarkably on the other hand if the addition of this coupling agent will be ten or more weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of 0.05 to 5 weight section within the limits, and to make the addition of a coupling agent into the value of 0.1 to 3 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections.

[0039]** It is preferred that the bridge construction ingredient of the acrylic compound which is thermoplastics, for example, an isocyanate compound, a carboxylic acid compound, a hydroxy compound, an alcohol compound, a glycidoxy compound, etc. are included as an additive agent in the bridge construction ingredient of an acrylic compound and UV cure adhesive. This reason is because still firmer adhesion power can be obtained between the metallic foil by which could make the acrylic compound which is thermoplastics heat-harden, and hot stamping was carried out, and glassware by adding such a bridge construction ingredient. When adding the bridge construction ingredient of this acrylic compound, it is preferred to make the addition into the value of less than 0.01-10 weight sections within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections. This reason is because the addition effect may not be revealed, when the addition of the bridge construction ingredient of this acrylic compound becomes a value of less than 0.01 weight sections. It is because adjustment of the cure rate in UV cure adhesive may become difficult or the heat activity of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably on the other hand, if the addition of the bridge construction ingredient of this acrylic compound will be ten or more weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of 0.05 to 5 weight section within the limits, and to make the addition of the bridge

construction ingredient of an acrylic compound into the value of 0.1 to 3 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections.

[0040]** It is also preferred to add an organic filler and an inorganic filler in a filler and UV cure adhesive. This reason is because the cohesive force and adhesive strength of UV cure adhesive can improve and still firmer adhesion power can be obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware by adding this filler. The exposure surface of UV cure adhesive can be selectively stiffened by adding a filler in this way. Therefore, the heat activity of UV cure adhesive can be raised with unhardened UV cure adhesive. As such an organic filler or an inorganic filler, For example, polymethylmethacrylate, polyethylacrylate, polystyrene, A styrene acrylonitrile copolymer, a styrene vinyl acetate copolymer, Polyvinyl acetate, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyethylene, an ethylene-acrylic acid copolymer, Polypropylene, a polyvinylidene chloride, a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer, Polyacrylonitrile, phenol resin, guanamine resin, urea resin, calcium carbonate, talc, titanium oxide, silica, mica, a zirconium, alumina, indium oxide, carbon, glass, an aramid fiber, etc. are mentioned.

[0041]When adding this organic filler and inorganic filler, it is preferred to make the addition into the value of less than 0.1-10 weight sections within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections. This reason is because the addition effect may not be revealed, when the addition of this filler becomes a value of less than 0.1 weight sections. It is because the cure rate in UV cure adhesive may fall too much or the heat activity of the UV cure adhesive obtained may fall remarkably on the other hand, if the addition of this filler will be ten or more weight sections. Therefore, it is still more preferred it to be more preferred to consider it as the value of 0.5 to 8 weight section within the limits, and to make the addition of a filler into the value of one to 5 weight section within the limits, when entire volume of UV cure adhesive is made into 100 weight sections.

[0042]** It is also preferred to add colorant in colorant and UV cure adhesive. This reason is because the color of the metallic foil by which hot stamping is carried out, and the colored UV cure adhesive can reveal a desired color conjointly. As such colorant, an azo rake, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, Azo pigments, such as a chelate azo pigment, a phthalocyanine pigment, a perylene pigment, Peri non paints, anthraquinone paints, a quinacridone pigment, dioxazine paints, Kind independent, such as oxides, such as polycyclic type paints, such as thioindigo paints, an isoindolinone pigment, and kino FUTARON paints, a color rake, titanium oxide, red ocher, and iron black, Prussian blue, ultramarine, carbon black, Synthetic Ochre, a pearl pigment, or two or more sorts of combination are mentioned. When a more skillful color tone is required, it is also preferred to use the organic color of the plastic type which used formalin condensation resin, an acrylic resin, guanamine resin, etc. as the base, an inorganic pigment, etc. It is preferred to make the addition of colorant into the value of per UV cure adhesive 100 weight section and 0.1 to 20 weight section within the limits. This reason is because the degree of coloring may fall, when the addition of this colorant serves as a value of less than 0.1 weight section. It is for the transparency and moisture resistance of UV cure adhesive to fall, or for UV cure adhesive to exfoliate easily on the other hand, if the addition of this colorant exceeds 20 weight sections.

[0043]** It is also preferred to add an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a tackifier, a fluorescent brightener, a thickener, a fluid regulator, a viscosity controlling agent, a diluent, a solvent, an electrical conducting material, a remover, thermal expansion nature particles, etc. in an additive agent and UV cure adhesive. Since the oxidation degradation of UV cure adhesive, etc. can be prevented by including an antioxidant and an ultraviolet ray absorbent especially as a result, the temporal fall of adhesion to glassware can be prevented effectively. The spreading nature of an ultraviolet ray absorbent and the adhesion of the ultraviolet ray absorbent to glassware can be raised by including a fluid regulator, a viscosity controlling agent, a diluent, or a solvent. As a tackifier, rosin system resin, denaturation rosin system resin, terpene series resin, terpene phenol system resin and C5 system -- petroleum resin and C -- the grade of the heat activity in UV cure adhesive can be broadly adjusted 9 system petroleum resin, coumarone resin, etc. and by adding these hydrogenation things in 0.1 to 30% of the weight of the range of entire volume.

[0044](2) In order to improve the adhesion between the glassware 21 and UV cure adhesive 23 as a head end process ** primer process and a head end process, it is preferred to establish the primer process for forming the primer layer 24 in the surface of the glassware 21, as shown in drawing 3 (a). Such a primer layer has the preferred thing as which it is chosen from the group which consists of an epoxy resin system primer, a polyurethane modified epoxy resin system primer, and a polyester resin system primer and which is constituted from a kind at least. It is also preferred to paint the primer layer, for example, a polyol compound/organic solvent, containing a polyol compound, a polyol compound / silane coupling agent / organic solvent, and a polyol compound / melamine resin / silane coupling agent / organic solvent.

[0045]** In order to improve the adhesion between the glassware 41 and UV cure adhesive 43 as a washing process and a head end process, it is preferred to provide washing down stream processing and to carry out washing processing to the surface of the glassware 41, as shown in drawing 4 (a). That is, adhesion with UV cure adhesive 43 to the glassware 41 can be improved more by eliminating alcohol, organic matter, and dust which wipe with a damp towel, and raise surface wettability or have adhered to the glass surface for a glass surface. In carrying out washing processing, it is preferred shower washing and that carry out jet washing or glass is immersed in these fluids using alcohol and water, or either.

[0046]** In order to color the glassware 51 as a painting process and a head end process, it is preferred to establish a painting process and to apply the ultraviolet curing type paint 52 and a heat-hardened type paint to the surface of the glassware 51, as shown in drawing 5 (a). For example, when the ultraviolet curing type paint 52 is used, as are shown in drawing 5 (b), and UV cure adhesive 54 for hot stamping is laminated further and it is shown in drawing 5 (c), it can be made to be able to harden simultaneously with UV cure adhesive 54, and the coloring layer 53 which has sufficient film strength can be formed. When a heat-hardened type paint is used, the coloring layer which has sufficient film strength can be provided according to a general heating process.

[0047](2) Although not restricted especially as a laminating method of laminating method ** laminating method UV cure adhesive, a coating method, dip coating, a spray method, a brush method, screen printing, gravure, offset printing, a roll decalcomania method, an ink jet printing method, etc. are mentioned, for example. However, precisely, cheaply, and in large quantities, even if it is the glassware in which the surface curved, since UV cure adhesive can be laminated, it is more preferred to adopt screen printing out of these laminating methods.

[0048]The example of a screen printing device used preferably is typically shown in drawing 6 and drawing 7. In order to screen-stencil with sufficient accuracy with a large area moreover here to the surface of the glassware which generally has a curved surface, smooth movement of the glassware surface in sync with smooth movement of a screen and movement of this screen is important. Therefore, the screen printing device 61 shown in drawing 6 created in consideration of this movement, A section is a screen printing device (Type 1) suitable for screen-stenciling on the surface of the circular glassware 62, and similarly the screen printing device 71 shown in drawing 7, A section is a screen printing device (Type 2) suitable for screen-stenciling on the surface of the glassware 72 which is an ellipse form.

[0049](Type 1) The screen printing device 61 shown in drawing 6, While having almost circular sectional shape, it is preferred for the rotary roller 66 which fits the glassware 62 in which the cross-section area is comparatively small, therefore were arranged by each two rows, for example to be formed, and to constitute on it, so that installation of the glassware 62 is possible. If constituted in this way, while it is possible to hold the neck of the glassware 62 with two rollers of the 1st row, for example, it is possible to hold the idiosoma of the glassware 62 with two rollers of the 2nd row, for example. Also as for the distance between two rollers of the 1st row, and two rollers of the 2nd row, it is preferred by moving the position of each roller to have considered it as variable not to mention the distance between two rollers of the 1st row, and the distance between two rollers of the 2nd row. If constituted in this way, even if the shape and the size of the glassware 62 change somewhat, it can fit and lay on the rotary roller 66. As for the screen 68 for applying printing ink to a given place, it is preferred to illustrate and to constitute prescribed distance and to move reciprocately horizontally from the left possible from the right to the right or the left by rotation of the delivery roller and winding rollers of what is not.

[0050]The squeegee 60 is in the state where the horizontal position was fixed, and only when the screen 68 moves rightward from the left corresponding to moving reciprocately right and left, it is preferred for the vertical position to descend slightly downward and to pressurize the surface of the squeegee 60 moderately. If constituted in this way, while only the specified quantity can extrude the printing ink introduced on the screen 68 to the opposite side side of the screen 68, it is printed to the glassware 62 and it becomes possible to form the upheaval indicator 64 corresponding to predetermined character, figure, etc. with sufficient accuracy. The glassware 62 is accurate on it and it is preferred to constitute transitively according to the screen 68 moving so that free rotation is possible, and it can print with a large area. An example of the hand of cut of the glassware 62 is expressed with the arrow a1 on drawing 6.

[0051]It is preferred to have transitively composition in which free rotation is possible so that it may be expressed with the arrow a2, for example among drawing 6 also about the rotary roller 66 which supports the glassware 62 according to the glassware 62 rotating. Since each operation timing will agree even if it does not take the synchronization in particular with movement of the screen 68 and rotational movement of the glassware 62 if constituted in this way, it becomes possible to be accurate and to print printing ink with

a large area moreover on the glassware 62. In drawing 6, for convenience, when the screen 68 and the glassware 62 actually apply printing ink, it is preferred [it is isolated and they are shown so that it may be expressed with the arrow A, but] to be arranged at a position which contacts that the screen 68 and the glassware 62 are also at specified pressure.

[0052](Type 2) The screen printing device 71 of drawing 7, While having the sectional shape of an ellipse, it is preferred to have formed the saucer 76 in which it is suitable for the glassware 72 in which the cross-section area is comparatively big, therefore the upper surface has elliptical [corresponding to the sectional shape of the glassware 72], and to constitute the glassware 72 on it, so that accommodation is possible. If constituted in this way, even if the elliptical shape and size of the glassware 72 change a section somewhat, the glassware 72 can be fitted and accommodated on the saucer 76.

[0053]As for the screen 78, rotation of the delivery roller and winding rollers which are not illustrated constitutes reciprocating movement possible horizontally like drawing 6. And it is in the state where the horizontal position of the squeegee 70 was fixed, and it is preferred to drop the vertical position of the squeegee 70 and to pressurize the screen 78 downward for example, only corresponding to the time of the screen 78 moving rightward from the left. Therefore, while extruding the printing ink introduced on the screen 78 to the specified quantity and opposite side side of the screen 78, it is possible to form the upheaval indicator 74 which prints on the surface of the glassware 72 and consists of printing ink corresponding to patterns, such as a character and a figure, with sufficient accuracy.

[0054]The saucer 76 and the glassware 72 are accurate on it, and it is preferred to constitute so that it can print with a large area, and head for the first time in movement may be attained and a coated position can follow in footsteps and move to the screen 78 moving. In drawing 7, like drawing 6, it is isolated and the screen 78 and the glassware 72 are shown so that it may be expressed with the arrow A, but. When actually applying printing ink, it is preferred to be arranged at the position which can contact that such screens 78 and glassware 72 are also at specified pressure.

[0055]** Although not restricted especially as thickness and thickness of the UV cure adhesive laminated, it is preferred to consider it as the value within the limits of 10–2, and 000 micrometers for example. If this reason becomes [the thickness of this UV cure adhesive] a value below 10 micrometers, when carrying out hot stamping, it is because it may become remarkably difficult for heat activity to be shown or the adhesion power between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware may decline. It is because laminating in uniform thickness may become difficult if the thickness of this UV cure adhesive exceeds 2 or 000 micrometers, or the surface smoothness of the metallic foil by which hot stamping was carried out may fall on the other hand. Therefore, it is more preferred to make thickness of the UV cure adhesive laminated into the value within the limits of 20–1, and 000 micrometers, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits which are 30–100 micrometers.

[0056]3. The kind of a curing process (1) lamp and lamp as a source of ultraviolet rays used for a curing process, Although not restricted in particular, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a metal halide lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, etc. are used, for example. Among these lamps, a chemical lamp emits light efficiently in the light of the activity wavelength area of an initiator, and since there is little optical absorption of constituents other than an initiator, although light penetrates and the UV cure adhesive of a high thick film is manufactured to an inside, it is preferred. A high-pressure mercury-vapor lamp is a desirable lamp from being easy to emit the ultraviolet rays which have comparatively cheap and uniform energy.

[0057](2) It is preferred to make light intensity, a dose, and light intensity of ultraviolet rays (wavelength of 365–420 nm) into the value of $0.1 - 100 \text{ mW/cm}^2$ within the limits. This reason is because it may become difficult to obtain the hardened material whose degree of polymerization was fixed since the reaction inhibition of oxygen and the influence of the photolysis of an initiator will arise if this light intensity becomes a value of less than 0.1 mW/cm^2 . On the other hand, when this light intensity exceeds 100 mW/cm^2 , in the hardened material obtained, it is because it may become difficult for a molecular weight to fall remarkably and to maintain the balance of cohesive force and stress dispersibility. Therefore, it is more preferred to make light intensity of ultraviolet rays (wavelength of 365–420 nm) into the value of $0.5 - 70 \text{ mW/cm}^2$ within the limits, and it is still more preferred to consider it as the value of $1 - 50 \text{ mW/cm}^2$ within the limits.

[0058]It is preferred to make the dose of ultraviolet rays (wavelength of 365–420 nm) into the value of $100 - 1500 \text{ mJ/cm}^2$ within the limits. This reason is because it may become difficult to obtain the hardened

material whose degree of polymerization was fixed since the reaction inhibition of oxygen and the influence of the photolysis of an initiator will arise if this dose becomes a value of less than 100 mJ/cm^2 . On the other hand, when this dose exceeds 1500 mJ/cm^2 , in the hardened material obtained, it is because it may become difficult for a molecular weight to fall remarkably and to maintain the balance of cohesive force and stress dispersibility. Therefore, it is more preferred to make the dose of ultraviolet rays (wavelength of $365\text{--}420 \text{ nm}$) into the value of $300 - 1200 \text{ mJ/cm}^2$ within the limits, and it is still more preferred to consider it as the value of $500 - 1000 \text{ mJ/cm}^2$ within the limits.

[0059](3) So that it may be shown in an exposure place and the side front of glassware, i.e., drawing 8, (a), Although it is also preferred to irradiate with the ultraviolet rays 80 from the surface side which laminated UV cure adhesive 83, so that it may be shown in the inside of glassware, i.e., drawing 8, (b), It is also preferred to irradiate with the ultraviolet rays 80 from the back side which laminated UV cure adhesive 83 via the glass wall 81 which constitutes glassware. Since hardening will progress from an adhesion portion with the glassware in UV cure adhesive if it irradiates with ultraviolet rays in this way, this reason can make into a semi hardened state a part of surface side which laminated UV cure adhesive. Therefore, it is possible to fully carry out thermal activation of the UV cure adhesive, and to transfer a metallic foil easily by hot stamping. It is also possible by on the other hand, irradiating with ultraviolet rays again from the inside of glassware, after transferring a metallic foil to harden UV cure adhesive still more firmly. This reason is because firm adhesion power is obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware.

[0060](4) It is preferred to make glass transition temperature of the UV cure adhesive after glass-transition-temperature ultraviolet curing into the value within the limits of $10\text{--}150 \text{ **}$. That is, it is preferred to adjust the kind of ultraviolet curing ingredient contained in UV cure adhesive, an addition, or the exposure conditions of ultraviolet rays, and to make glass transition temperature of the UV cure adhesive after ultraviolet curing into the value of this within the limits. This reason is because appearance evaluation of hot-stamping printing may fall or the line width which can be transferred may become remarkably large, when the glass transition temperature of this UV cure adhesive becomes a value below 10 ** . It is because the problem of process control of the adhesion of hot-stamping printing having to fall remarkably, or having to make hot-stamping temperature an elevated temperature may arise on the other hand if the glass transition temperature of this UV cure adhesive exceeds 150 ** . Therefore, it is more preferred to make glass transition temperature of the UV cure adhesive after ultraviolet curing into the value within the limits of $50\text{--}130 \text{ **}$, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits which are $70\text{--}110 \text{ **}$. The glass transition temperature of the UV cure adhesive after ultraviolet curing can be measured easily and correctly using DSC.

[0061](5) After the 2nd silicification flame down stream processing and the ultraviolet curing of UV cure adhesive, That is, it is also preferred to provide the 2nd silicification flame down stream processing before the process of carrying out hot stamping of the metallic foil mentioned later, and to spray extensively or selectively the flame which made fuel gas the silane compound whose boiling point is $10\text{--}100 \text{ **}$. By carrying out in this way, the extremely outstanding adhesion power can be obtained between the UV cure adhesive surface after ultraviolet curing, and hot-stamping printing which consists of metallic foils. It is preferred to consider it as the same kind and conditions as silicification flame down stream processing (hereafter, in order to distinguish from the 2nd silicification flame down stream processing, the 1st silicification flame down stream processing may be called.) mentioned above about a kind, flame treatment conditions, etc. of a silane compound which are used for the 2nd silicification flame down stream processing.

[0062]4. Explain the constructional example of hot-stamping process (1) hot-stamping foil and the hot-stamping foil 90 used for this invention with reference to drawing 9 and drawing 10. How to use the hot-stamping foil 90 is collectively shown in drawing 9. First, although $**$ constituted from an example of the hot-stamping foil 90 shown in drawing 9 with the substrate 91 and the metallic foil layer 92 containing a metal deposition layer, if it is the hot-stamping foil 90 of such simple composition, it can be conveniently used from a very cheap thing. Although the example of another hot-stamping foil 102 is shown in drawing 10, The back layer 103 which this hot-stamping foil 102 has in the back side of the substrate 104 and this substrate 104, It constitutes [$**$] with the stratum disjunctum 105 provided in the intrados side of the substrate 104, the vacuum evaporation anchor layer 106, the metal deposition layer 107, and the glue line 108, and can be conveniently used from the ability of a metallic foil to be transferred with more sufficient accuracy by using such hot-stamping foil 102.

[0063] And when the hot-stamping foil 90 of composition of being shown in drawing 9 is used for example, this hot-stamping foil 90, Where the upheaval indicator 84 in the surface of the glassware 82 is contacted, when it is pressed by the rotary roller in a heated state, the wax in which only the portion is contained in the glue line (not shown) of the metallic foil side layer 92 will begin to melt. Therefore, the metallic foil as a metal deposition layer carries out fracture exfoliation, and the upheaval indicator 84 of a semi hardened state follows on being activated, and to the upheaval indicator 84, it adheres firmly and can transfer.

[0064] On the other hand about the hot-stamping foil 90 of the portion which is not pressurized by a rotary roller. Without the wax contained in a glue line fully fusing, the metallic foil as a metal deposition layer will not exfoliate as it is from the hot-stamping foil 90, therefore it will not adhere to fields other than upheaval indicator 84 of the glassware 82. That is, only the portion pressurized by the rotary roller is heated and activated also about the upheaval indicator 84 which consists of printing ink in the state where semi-hardening was carried out, after the metallic foil as a metal deposition layer carries out fracture exfoliation. Even if it is a metallic foil which has a pattern with thin line width of 1 mm or less, for example when a metallic foil adheres to the upheaval indicator 84 in connection with it, it is transferred with sufficient accuracy and the metallic indicator 86 excellent in appearance nature can be formed.

[0065] (2) An example of the metallic foil transfer device 85 used for the hot-stamping method of this invention is shown in the metallic foil transfer plant layout drawing 9. Drawing 9 (A) is a sectional view when the metallic foil transfer device 85 is seen from the shaft orientations of the rotary roller 94 which consists of silicone rubber, and drawing 9 (B) is a front view when the metallic foil transfer device 85 is met in the move direction of the hot-stamping foil 90. And in the example of this metallic foil transfer device 85, it is preferred to have the rotary roller 94 which consists of silicone rubber as a heating elastic body, as shown in drawing 9 (A). That is, as for the rotary roller 94, it is preferred to have the function to have provided unevenness in the surface, to press the glassware 82 via the hot-stamping foil 90 by the heights 96 of them, and to carry out fracture transfer of the metallic foil. It is preferred that the rotary roller 94, the hot-stamping foil 90, and the glassware 82 are the structures which can be moved in one in prescribed distance. If constituted in this way, while the thrust of the rotary roller 94 to the glassware 82 will be equalized, even if it is a large area comparatively, it becomes it is accurate and possible to transfer a metallic foil.

[0066] (3) In order to perform hot-stamping condition ** temperature and hot stamping good, it is based also on the pressure to apply, but it is preferred to, make skin temperature of a heating elastic body into the value within the limits of 130-200 ** for example. This reason is because adhering to an upheaval indicator may become difficult, after UV cure adhesive will not fully be activated but a metallic foil will carry out fracture exfoliation, if the skin temperature of this heating elastic body will be less than 130 **. When the skin temperature of this heating elastic body will be less than 130 **, it is because it may become difficult to carry out hot stamping in hot-stamping foil which does not fully fuse a wax, either but consists of a detailed-shaped metallic foil as a result. On the other hand, if the skin temperature of this heating elastic body exceeds 200 **, after UV cure adhesive will be activated too much and a metallic foil will carry out fracture exfoliation, it is because adhering to an upheaval indicator may become difficult conversely or the position shift of a metallic foil may arise. When the skin temperature of this heating elastic body exceeds 200 **, it is because it may become difficult to carry out hot stamping which the hot-stamping foil itself carries out heat modification, and consists of a detailed-shaped metallic foil as a result. Therefore, it is more preferred to make skin temperature of a heating elastic body into the value within the limits of 140-180 **, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits which are 150-170 **.

[0067] ** It is [application-of-pressure time] preferred again to make application-of-pressure time by the heating elastic body in the case of hot stamping into the value within the limits for 0.1 to 30 seconds. This reason is because it may become difficult to adhere to the upheaval indicator which consists of printing ink in the state where semi-hardening was carried out, after the printing ink in the state where semi-hardening was carried out will not fully be activated but a metallic foil will carry out fracture exfoliation, if this application-of-pressure time will be less than 0.1 second. When this application-of-pressure time will be less than 0.1 second, it is because it may become difficult to carry out hot stamping in hot-stamping foil which does not fully fuse a wax, either but consists of a detailed-shaped metallic foil as a result. On the other hand, if this application-of-pressure time exceeds 30 seconds, after the printing ink in the state where semi-hardening was carried out will be activated too much and a metallic foil will carry out fracture exfoliation, it is because adhering to an upheaval indicator may become difficult conversely or the position shift of a metallic foil may arise. When this application-of-pressure time exceeds 30 seconds, it is because the hot-stamping foil itself may carry out heat modification or productive efficiency may fall too much. Therefore, it is more preferred to make application-of-pressure time by the heating elastic body in the case

of hot stamping into the value within the limits for 0.5 to 20 seconds, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits for 1 to 10 seconds.

[0068]** It is preferred to make into the value of 0.098 – 9.8MPa ($1 - 100 \text{ Kgf/cm}^2$) within the limits a pressure and the pressure applied with the heating elastic body in the case of hot stamping. This reason is because it may become difficult to carry out fracture exfoliation of the metallic foil in hot-stamping foil, when this pressure is set to less than 0.098 MPa. It is because the position shift of a metallic foil may arise or glassware may be damaged on the other hand, if this pressure exceeds 9.8MPa. Therefore, it is more preferred to make into the value of 0.49 – 7.35MPa within the limits the pressure applied with the heating elastic body in the case of hot stamping, and it is still more preferred to consider it as the value of 0.98 – 4.9MPa within the limits.

[0069](5) After stiffening an ultraviolet curing ingredient by a tail end process and UV irradiation, establish a tail end process and it is still more preferred ultraviolet treatment or to heat-treat the ultraviolet curing ingredient concerned. That is, in order to acquire sufficient heat activity, it may become a case where partial hardening of the ultraviolet curing ingredient is carried out intentionally, and insufficient hardening, but it is for fully stiffening an unreacted ultraviolet curing ingredient in such a case. Therefore, in a tail end process, as shown in drawing 11 (a), an unreacted ultraviolet curing ingredient, By the ultraviolet treatment by the ultraviolet rays 117, or heat treatment according to the heater 119 etc. as shown in drawing 11 (b), since it can fully harden, still firmer adhesion power can be obtained between the metallic foil by which hot stamping was carried out, and glassware. When heating in a tail end process, the cation generating agent is added in UV cure adhesive, and it is preferred to harden an unreacted ultraviolet curing ingredient more certainly with the cation by which it was generated. In that case, it is preferred to usually make cooking temperature into the value within the limits of 140 ** – 220 **. This reason is because an unreacted ultraviolet curing ingredient may not fully harden and the adhesion between glassware and printing ink and the adhesion between a metallic foil and printing ink may not improve, when this cooking temperature will be less than 140 **. It is because an unreacted ultraviolet curing ingredient may harden rapidly, and internal cracks may arise, a metallic foil may carry out heat modification or the gloss of a metallic foil may fall on the other hand, if this cooking temperature exceeds 220 **. Therefore, it is more preferred to make this cooking temperature into the value within the limits of 160–200 **, and it is still more preferred to consider it as the value within the limits which are 170–190 **. Although cooking time is based also on cooking temperature, it is preferred to consider it as the value within the limits for 30 seconds – 60 minutes for example.

[0070][A 2nd embodiment] A 2nd embodiment is the hot-stamping method including the process of (1) – (4) shown below, and, typically, is the hot-stamping method as shown in drawing 2.

(1) The thermoplastics which used the acrylic compound as the main ingredients to the surface of the glassware 30 as shown in drawing 2 (a), As shown in process (2) drawing 2 (b) which laminates UV cure adhesive 33 containing the ultraviolet curing ingredient which used the epoxyacrylate compound as the main ingredients, and a photoinitiator, As UV cure adhesive 33 concerned is shown in process (3) drawing 2 (c) stiffened by the exposure of the ultraviolet rays 36, The boiling point the flame 31 which made fuel gas the silane compound which is 10–100 ** to hardened UV cure adhesive 34 concerned, Silicification flame down stream processing sprayed extensively or selectively (hereafter, in order to distinguish from the 1st and 2nd silicification flame down stream processing in a 1st embodiment, the 3rd silicification flame down stream processing may be called.)

(4) The hot-stamping method including the process of carrying out hot stamping of the metallic foil 38 by carrying out thermal activation of UV cure adhesive 40 concerned by which silicification flame processing was carried out, one by one as shown in drawing 2 (d). By carrying out in this way, between the surface of UV cure adhesive 34 after ultraviolet curing, and hot-stamping printing which consists of the metallic foil 38, the extremely outstanding adhesion power can be obtained and the conventional problem can be solved. It is preferred to consider it as the same kind and conditions as the 1st silicification flame down stream processing mentioned above about a kind, flame treatment conditions, etc. of a silane compound which are used for the 3rd silicification flame down stream processing. Therefore, the following explanation explains the surface treatment device for explaining focusing on a different point from a 1st embodiment, and carrying out a 2nd embodiment, etc.

[0071]1. It is preferred to have the 1st storage tank 132 for storing the silane compound 134 which has the heating method 136, and the 2nd storage tank (not shown) for storing inflammable gases, such as compressed air, as shown in storage tank drawing 12. In this example, it has the heating method 136 from the heating plate of the 1st storage tank 132 etc. which were caudad connected to the heater, the heating

wire, or the heat exchanger, and it is preferred to evaporate ordinary temperature and the silane compound 134 liquefied in the state of ordinary pressure. And when carrying out silicification flame processing to the hardened UV cure adhesive, it is preferred to mix with inflammable gases (air etc.) and to consider it as combustion gas in the state where prescribed temperature was made to heat and evaporate the silane compound 134 in the 1st storage tank 132 by the heating method 136. Since the content of the silane compound in combustion gas is very important, It is preferred to form the pressure gauge (or level indicator of an oil level) 138 in the 1st storage tank 132, and to monitor the steam pressure (or the amount of modifier compounds) of a silane compound that the content of the silane compound concerned should be controlled indirectly.

[0072]2. As a transferring part transferring part is tube structure and is usually shown in drawing 12, While having the mixing chamber 142 for mixing uniformly the inflammable gas (air) transported from the silane compound 134 transported from the 1st storage tank 132, and the 2nd storage tank (not shown), and making it combustion gas, It is preferred to have the pressure gauge 148 for controlling the pressure of the valve for controlling a flow, a flow instrument, or combustion gas. After mixing a silane compound and an inflammable gas uniformly, it is also preferred to equip the mixing chamber 142 with a mixing pump, the baffle for lengthening holding time, etc. so that a flow can be controlled strictly.

[0073]3. As for a jet part (1) composition jet part, it is preferred to have the burner 145 for spraying the flame 147 obtained by burning the combustion gas sent through the transferring part 144 on the solid matter which is a processed material, as shown in drawing 12. Although the kind in particular of this burner is not restricted, either, they may be any, such as a premixing type burner, a spread type burner, a semi-premix type burner, an atomizer burner, an evaporation burner, and a pulverized coal burner, for example. As it is not restricted in particular about the gestalt of a burner, either and is shown in drawing 12, for example, it may expand toward a tip part and may be the composition of fanning as a whole, Or as shown in drawing 14, it may be a rectangle in general and the injection tip 154 may be the burner arranged in the transverse direction.

[0074](2) As for arrangement of an arrangement jet part, i.e., arrangement of a burner, it is preferred to determine in consideration of the ease etc. of the silicification flame processing to the glassware which has the hardened UV cure adhesive which is a processed material. For example, as shown in drawing 13, as shown in drawing 14, it is also preferred [it is also preferred circular, to meet an ellipse form and to arrange, and] to approach the both sides of glassware and to arrange. As shown in drawing 15 (a), it is also preferred to detach and arrange only prescribed distance in one side of glassware, and as shown in drawing 15 (b), it is also preferred to detach and arrange only prescribed distance on both sides of glassware, respectively.

[0075]

[Example][Example 1] Silicification flame processing was carried out for 1 second using the portable surface treatment device 170 shown in operation (1) silicification flame down-stream-processing drawing 16 of the 1. hot-stamping method. The mixed gas of entering [whose 0.00001 mol % and remainder are compressed air in the tetramethylsilane of 27 ** of boiling points about a 0.0001 mol / % and 122 ** of boiling points / tetramethoxy silane] a cartridge was used as fuel gas.

[0076]In the separable flask in which UV cure adhesive carried out preparation and a laminating process nitrogen purge, (2) The ethyl acetate 100g, After accommodating 15 g of acrylic nitril, and 15 g of styrene and azobisisobutironitoru1g, the temperature in a separable flask was held at 65 **, solution polymerization was performed for 10 hours, and the acrylic copolymer (weight average molecular weight 60,000) was obtained. [the methacrylic acid 15g, and] Subsequently, 8 g (8 % of the weight) of acrylic copolymers (solid content) obtained in agitating equipment with a propeller mixer, After accommodating 1 g of photoinitiators with 60 g of epoxy acrylate oligomer (weight average molecular weight 2500), and 7 g of polyfunctional acrylate monomers and 24 g of monofunctional acrylate monomers, it stirred until the combination ingredient became uniform, and was considered as UV cure adhesive. The viscosity of the obtained UV cure adhesive was 10 mPa-sec (25 **).

[0077]The obtained UV cure adhesive was applied to the glassware surface with screen printing. That is, UV cure adhesive was applied so that the pattern which has the line width of 1 mm or less might be formed to glassware, using a curved surface and the screen printer SK-250-V type both for a flat surface (product made from New Glory Industry) as a screen printing device.

[0078](3) It irradiated with ultraviolet rays on the conditions that a dose serves as 1 and 000 mJ/cm², from the surface side of the laminated UV cure adhesive using the UV irradiation process high-pressure mercury lamp.

[0079](4) As opposed to the upheaval indicator which consists of UV cure adhesive which carried out hot-stamping process hardening, The skin temperature in a hot stamping device (made by Navitas) forced hot-stamping foil on condition of for 30 kgf/cm² and 2 seconds using the silicone rubber elastic body adjusted to 180 **. Subsequently, the metallic foil was made to adhere to an upheaval indicator, the metallic foil was transferred, and the metallic indicator was formed. As a heating elastic body, the hardness measured with the hardness scale used the rotary roller which consists of a silicone rubber elastic body of 70. The basic structure of the used hot-stamping foil is fundamentally [as what was explained to drawing 10] the same. Namely, the hot-stamping foil 102 of Example 1, The substrate 104 (9-micrometer polyethylene terephthalate) and the back layer 103 (silicone modification polyester) in the back side of a substrate, It constitutes from the stratum disjunctum 105 (carnauba wax) in the intrados side of a substrate, the vacuum evaporation anchor layer 106 (poly methyl methacrylate), the metal deposition layer 107 (500-Å aluminum film formed by the vacuum deposition method), and the glue line 108 (mixture of a wax and thermoplastics).

[0080]2. Based on the standard shown in one or less evaluation (1) appearance nature evaluation of the hot-stamping method, viewing estimated the appearance nature of hot-stamping printing.

O : discoloration of faults, such as wrinkles and a blister, or hot-stamping printing is not observed at all.

O : discoloration of faults, such as wrinkles and a blister, or hot-stamping printing is hardly observed.

** : A little discoloration of faults, such as wrinkles and a blister, or hot-stamping printing is observed.

x : Discoloration of faults, such as wrinkles and a blister, or hot-stamping printing is observed notably.

[0081](2) Based on the standard shown in one or less adhesion evaluation, the rubbing examination what is called by acupressure estimated the adhesion between the glassware in hot-stamping printing, and printing ink.

O Even if it carries out repetition rubbing :10 times, don't peel.

O Even if it carries out repetition rubbing :5 times, don't peel.

** : When [peeling] repetition rubbing is carried out 2 to 5 times, and rubbing is carried out once [x:], peel.

[0082](3) The cross cut test based on adhesion evaluation 2JISK-5400 was done, and the number of peeling per [in printing ink] 100 squares (a piece / 100 squares) estimated the adhesion between the glassware in hot-stamping printing, and printing ink based on the following standards.

O : the number of peeling is the zero piece / 100 squares.

O : the number of peeling is the 1-10 pieces / 100 squares.

** : The number of peeling is the 11-20 pieces / 100 squares.

x : The number of peeling is the 21 or more pieces / 100 squares.

[0083](4) Microscope observation estimated line width evaluation of the line width evaluation metallic indicator based on the following standards.

O : the pattern with a line width of 0.5 mm or less is reproduced with sufficient accuracy.

O : the pattern with a line width of 1 mm or less is reproduced with sufficient accuracy.

** : The pattern of the line width not more than 2mm is reproduced with sufficient accuracy.

x : Even if it is a pattern of the line width over 2mm, it is not reproducible with sufficient accuracy.

[0084][Examples 2-5 and comparative example 1] As shown in Table 1, the loadings of the acrylic copolymer contained in UV cure adhesive in Examples 2-5 were changed, and also the hot-stamping method was enforced like Example 1, and hot-stamping printing obtained, respectively was evaluated. In the comparative example 1, silicification flame processing was not carried out, and also the hot-stamping method was enforced like Example 5, and hot-stamping printing obtained, respectively was evaluated.

[0085]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1	1	無し
アクリル共重合体 (重量%)	8.0	9.0	12.0	15.0	20.0	20.0
紫外線硬化成分 (重量%)	91.0	90.0	87.0	84.0	79.0	79.0
光開始剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
外観性評価	○	◎	◎	◎	○	×
密着性評価 1	○	○	○	○	○	△
密着性評価 2	○	○	○	○	○	×
線幅評価	△	△	○	○	○	×

[0086][Examples 6-8] As shown in Table 2, while adding an aminosilane coupling agent (gamma-aminopropyl triethoxysilane) to UV cure adhesive based on Example 2, The loadings were changed, and also the hot-stamping method was enforced like Example 2, and hot-stamping printing obtained, respectively was evaluated.

[0087]

[Table 2]

	実施例 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	89.0	88.0	87.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
カップリング剤 (重量%)	0	1.0	2.0	3.0
外観性評価	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎
線幅評価	△	○	○	○

[0088][Examples 9-11] As shown in Table 3, while adding tolylene diisocyanate (TDI) to UV cure adhesive based on Example 2, the loadings were changed, and also the hot-stamping method was enforced like Example 2, and hot-stamping printing obtained, respectively was evaluated.

[0089]

[Table 3]

	実施例 2	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ケイ酸化処理 (sec.)	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	89.0	88.0	87.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
TDI (重量%)	0	1.0	2.0	3.0
外観性評価	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎
線幅評価	△	○	○	○

[0090][Examples 12-15] In Example 2, after carrying out UV irradiation, as a tail end process was established and it was shown in Table 4, it heat-treated, and also the hot-stamping method was enforced like Example 3, and hot-stamping printing obtained, respectively was evaluated.

[0091]

[Table 4]

	実施例 2	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
ケイ酸化炭処理 (88C.)	1	1	1	1	1
アクリル共重合体 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
紫外線硬化成分 (重量%)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
光硬化剤 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
後加熱条件	無し	150℃× 60 分	180℃× 40 分	200℃× 10 分	200℃× 5 分
外観性評価	◎	◎	◎	◎	◎
密着性評価 1	○	◎	◎	◎	◎
密着性評価 2	○	○	◎	◎	◎
線幅評価	△	○	◎	◎	◎

[0092]

[Effect of the Invention]While combining a specific thermoplastic ingredient and a specific ultraviolet curing ingredient according to the hot-stamping method of this invention as the above explanation, By setting the addition of the thermoplastic ingredient concerned as a different value from the conventional knowledge, hot stamping of the metallic foil which has the outstanding adhesion power became possible.

[0093]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure offered in order to explain the hot-stamping method of this invention.

[Drawing 2]It is a figure offered in order to explain the another hot-stamping method of this invention.

[Drawing 3]It is a figure offered in order to explain the primer process in the hot-stamping method of this invention.

[Drawing 4]It is a figure offered in order to explain washing down stream processing in the hot-stamping method of this invention.

[Drawing 5]It is a figure offered in order to explain the painting process in the hot-stamping method of this invention.

[Drawing 6]It is a figure showing the example of a screen printing device typically.

[Drawing 7]It is a figure showing another example of a screen printing device typically.

[Drawing 8]It is a figure offered in order to explain the ultraviolet irradiation method to UV cure adhesive.

[Drawing 9]It is a figure offered in order to explain the structure of hot-stamping foil.

[Drawing 10]It is a figure offered in order to explain the structure of another hot-stamping foil.

[Drawing 11]It is a figure offered in order to explain the tail end process in the hot-stamping method.

[Drawing 12]It is a figure offered in order to explain the structure of a silicification flame processing unit.

[Drawing 13]It is a figure offered in order to explain how to spray the flame by a silicification flame processing unit.

[Drawing 14]It is a figure offered in order to explain how to spray a flame (the 1).

[Drawing 15]It is a figure offered in order to explain how to spray a flame (the 2).

[Drawing 16]It is a figure offered in order to explain the structure of a portable silicification flame processing unit.

[Drawing 17]It is a figure offered in order to explain the conventional hot-stamping method.

[0094]

[Description of Notations]

10, 21, 30, 41, 51, 62, 72, 81, 82, 111, 121: Glassware

11, 31, 147: Flame

13, 23, 33, 43, 54, 123: UV cure adhesive

18, 38, 115, 129: Metallic foil

16, 36, 56, 80, 117, 126: Ultraviolet rays

60, 70: Squeegee

68, 78: Screen

140, 170: Silicification flame processing unit

[Translation done.]

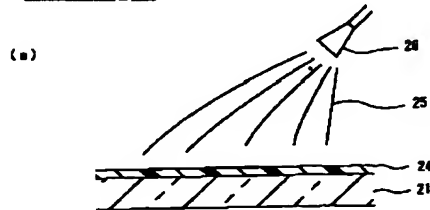
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

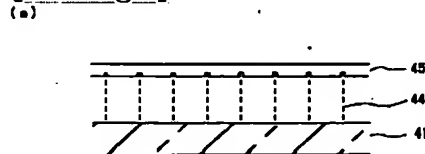
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

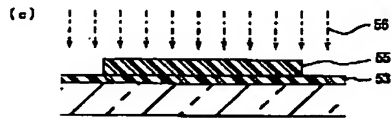
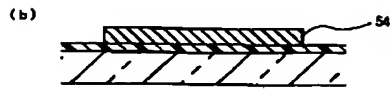
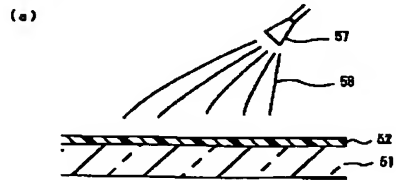
[Drawing 3]



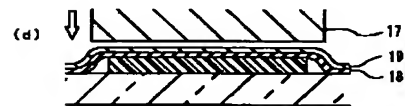
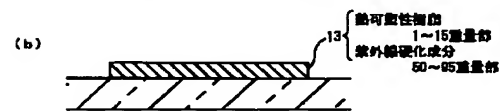
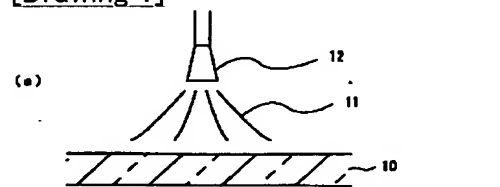
[Drawing 4]



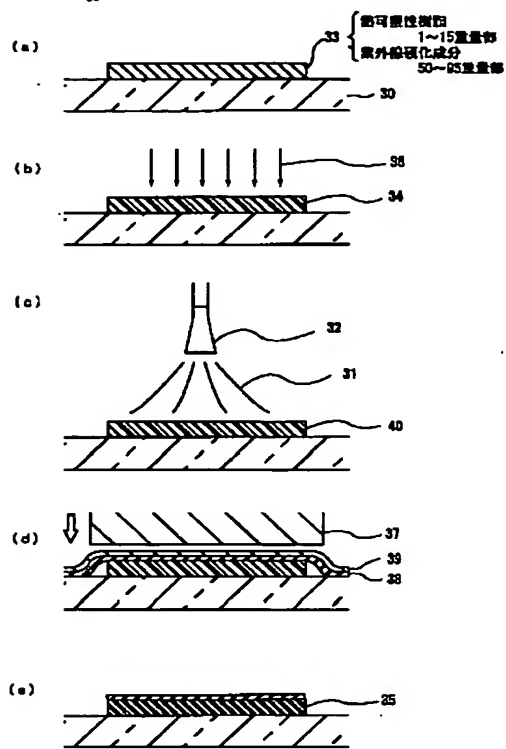
[Drawing 5]



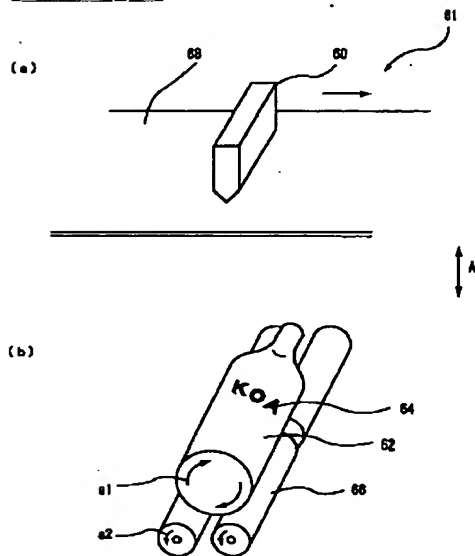
[Drawing 1]



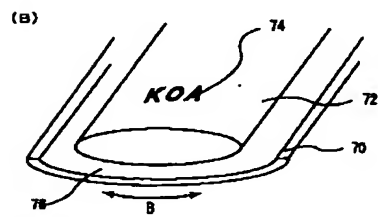
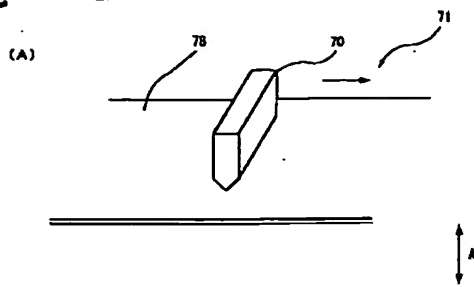
[Drawing 2]



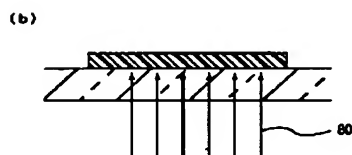
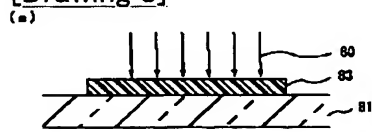
[Drawing 6]



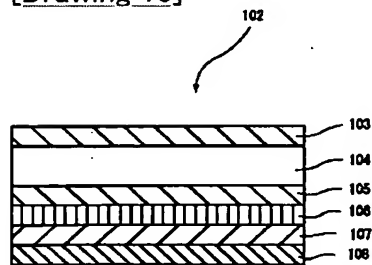
[Drawing 7]



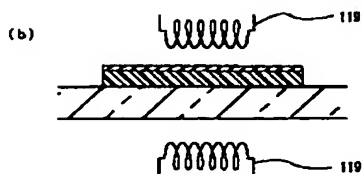
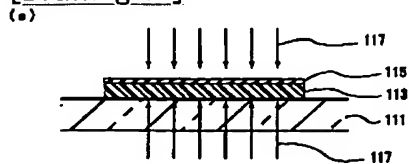
[Drawing 8]



[Drawing 10]



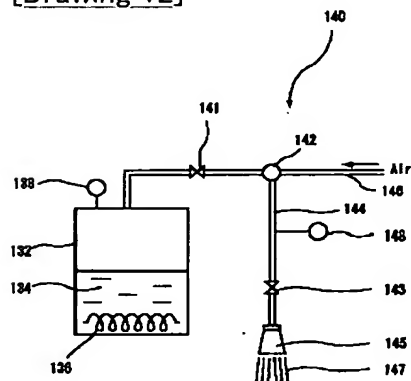
[Drawing 11]



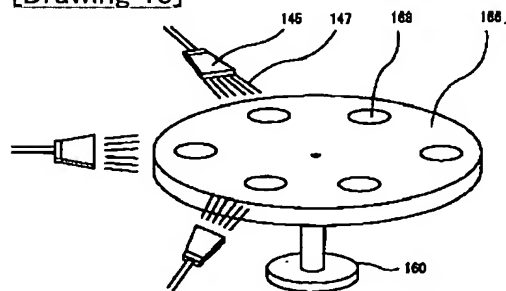
[Drawing 9]



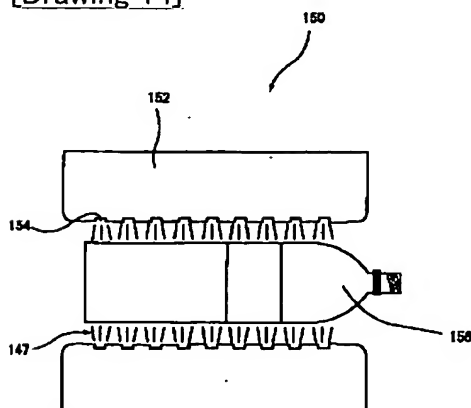
[Drawing 12]



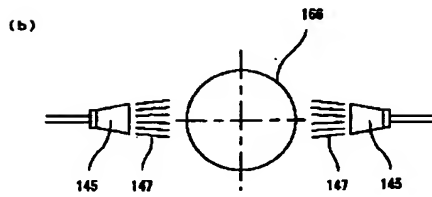
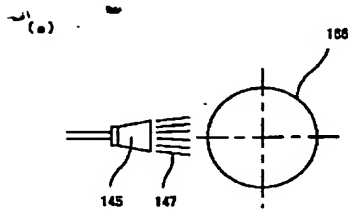
[Drawing 13]



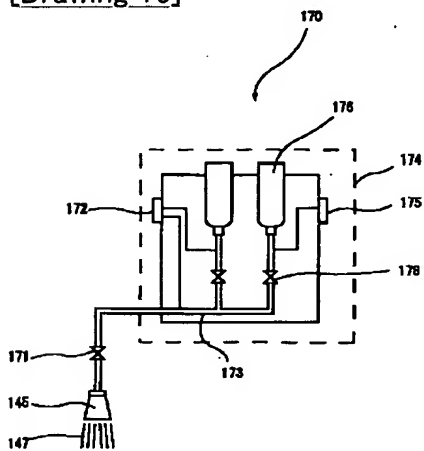
[Drawing 14]



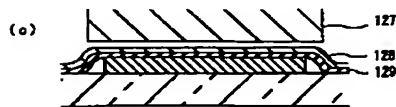
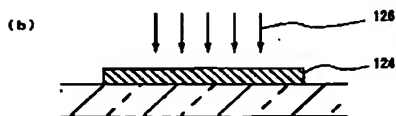
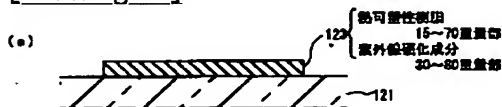
[Drawing_15]



[Drawing 16]



[Drawing 17]



[Translation done.]